



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 26 117 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 23 F 1/18

②① Aktenzeichen: 199 26 117.2
②② Anmeldetag: 8. 6. 99
④③ Offenlegungstag: 16. 12. 99

DE 199 26 117 A 1

③① Unionspriorität:

10-160136 09. 06. 98 JP
11-96194 02. 04. 99 JP

⑦① Anmelder:

Ebara Densan Ltd., Tokio/Tokyo, JP

⑦④ Vertreter:

Eisenführ, Speiser & Partner, 80335 München

⑦② Erfinder:

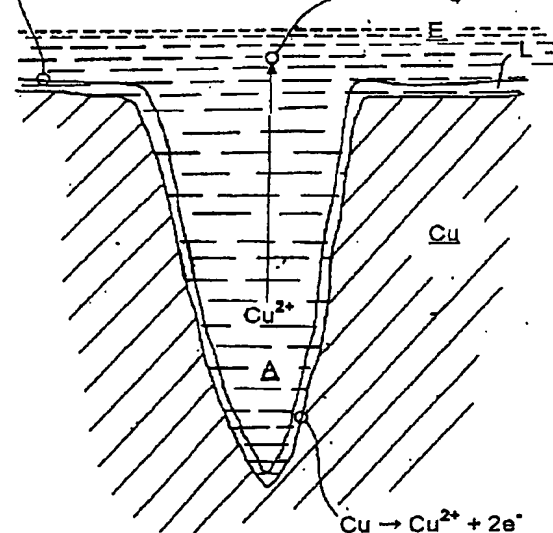
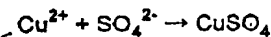
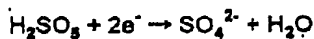
Morikawa, Yoshihiko, Fujisawa, Kanagawa, JP;
Senbiki, Kazunori, Fujisawa, Kanagawa, JP;
Yamazaki, Nobuhiro, Fujisawa, Kanagawa, JP

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Flüssiges Ätzmittel und Verfahren zum Aufrauen von Kupferoberflächen

⑤⑦ Es werden ein flüssiges Ätzmittel und ein Verfahren zum Aufrauen einer Kupferoberfläche offenbart. Das Ätzmittel und das Verfahren erzeugen bei der Fertigung von Leiterplatten auf dem Kupfer innerhalb von kurzer Zeit und unbeeinflusst von Chlorionen eine aufgerauhte Oberfläche mit besserer Säurebeständigkeit und stellen eine feste Bindung zwischen Kupferleiterbahnen und einem äußeren Schichtmaterial her, was dazu führt, daß die Herstellung äußerst vereinfacht wird. Das flüssige Ätzmittel enthält eine Hauptkomponente, enthaltend eine Oxosäure, wie z. B. Schwefelsäure, und ein Peroxid, wie z. B. Wasserstoffperoxid. Daneben enthält das flüssige Ätzmittel eine Hilfskomponente, enthaltend ein Tetrazol, wie z. B. 5-Aminotetrazol oder dgl., oder ein 1,2,3-Azol. Das flüssige Ätzmittel führt zu einem nadelförmigen Aufrauen der Kupferoberfläche.



DE 199 26 117 A 1

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein flüssiges Ätzmittel, welches zum Ätzen einer Kupferfolie oder Kupferplatte eingesetzt wird, und ein Verfahren zum Aufrauen einer Kupferoberfläche; sie betrifft insbesondere ein flüssiges Ätzmittel zum nadelförmigen Aufrauen einer Kupferoberfläche und ein Verfahren zum Ätzen einer Kupferoberfläche, um die Oberfläche aufzurauen.

Vielschichtleiterplatten sind typischerweise so aufgebaut, daß ein inneres Schichtmaterial, ein äußeres Schichtmaterial und Prepregs aufeinanderlaminiert sind. Im allgemeinen erfolgt die Herstellung einer so aufgebauten Vielschichtleiterplatte indem die Oberfläche einer Schicht aus Kupferleiterbahnen des inneren Schichtmaterials aufgeraut und dann das äußere Schichtmaterial – welches aus Harz, aus einem Film, aus Druckfarbe oder dgl. aufgebaut ist – auf die aufgerauten Leiterbahnen des inneren Schichtmaterials auflaminiert werden, um ein Laminat herzustellen. Das Laminat wird dann mit Durchgangslöchern versehen und elektroplattiert.

Das Aufrauen der Schicht aus Kupferleiterbahnen wird herkömmlicherweise mit einem von drei Verfahren durchgeführt. Ein erstes Verfahren besteht darin, auf der Oberfläche der Schicht aus Kupferleiterbahnen eine Oxidschicht aus Kupfer(I)oxid oder Kupfer(II)oxid zu bilden. Ein zweites Verfahren besteht darin, eine solche Oxidschicht zu Kupfermetall zu reduzieren, wobei die Gestalt der Oxidschicht unverändert bleibt. Ein drittes Verfahren besteht darin, auf der Oberfläche der Schicht aus Kupferleiterbahnen durch stromloses Kupferplattieren eine Schicht aus metallischem Kupfer mit vergrößertem Teilchendurchmesser auszubilden.

Wenn beim ersten Verfahren an der inneren Oberfläche der Durchgangslöcher freigelegtes Kupferoxid in eine saure Lösung wie beispielsweise eine Plattierungslösung eingebracht oder eingetaucht wird, führt dies bedauerlicherweise dazu, daß sich das freigelegte Kupferoxid in der sauren Lösung löst, was zu einem Fehler führt, der als rosafarbener Ring bezeichnet wird. Beim zweiten Verfahren ist es erforderlich, nach der Bildung des Oxids ein teures Reduktionsmittel einzusetzen, um dadurch nicht nur eine Zunahme der Fertigungsschritte, sondern auch höhere Fertigungskosten zu verhindern. Das dritte Verfahren führt ebenfalls zu einer Zunahme der Fertigungsschritte.

Angeichts der vorstehenden Schwierigkeiten hat die Patentanmelderin Ätzverfahren vorgeschlagen, bei denen eine Oberfläche aus Kupfer geätzt wird, wobei ein flüssiges Ätzmittel eingesetzt wird, welches eine Oxosäure, ein Azol (insbesondere Benzotriazol) und ein Halogenid enthält, wie es in der Japanischen Offenlegungsschrift 96 088/1998 offenbart ist. Die vorgeschlagenen Verfahren erlauben es, Kupferleiterbahnen mit einer aufgerauten Oberfläche mit besserer Säurebeständigkeit zu versehen, wobei die Anzahl der Fertigungsschritte nicht zunimmt und wodurch die Probleme gelöst werden, die beim beschriebenen ersten bis dritten Verfahren anzutreffen sind.

Die vorgeschlagenen Verfahren erfordern jedoch notwendigerweise die Kombination von Benzotriazol mit einem Halogenid. Das Halogenid muß auch in einer Menge von etwa 100 mg/l, zugesetzt werden, um dadurch die Lösungsgeschwindigkeit oder Ätzgeschwindigkeit von Kupfer zu stabilisieren. Dies führt zu einer Herabsetzung der Ätzgeschwindigkeit auf Werte bis zu 0,5 µm/min. Die vorgeschlagenen Verfahren haben deshalb zur Bildung der aufgerauten Oberfläche einen beträchtlichen Zeitbedarf von bis hin zu etwa 4 bis 6 Minuten, was dazu führt, daß sie keine bessere Produktivität zeigen.

Insbesondere führen die vorgeschlagenen Verfahren dazu,

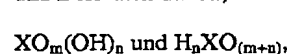
daß die Ätzgeschwindigkeit im Hinblick auf die Chlorionenkonzentration das in Fig. 5 dargestellte Verhalten zeigt. Wenn die Chlorionenkonzentration auf Werte kleiner 40 mg/l abnimmt, wird die Ätzgeschwindigkeit beträchtlich heraufgesetzt oder variiert, so daß es äußerst schwierig ist, die Ätzgeschwindigkeit bei einem konstanten Wert zu halten. Die vorgeschlagenen Verfahren erfordern deshalb ein Einstellen der Chlorionenkonzentration auf einen Wert von etwa 100 mg/l, damit die Ätzgeschwindigkeit stabilisiert wird. Dies führt bedauerlicherweise zu einer Abnahme der Ätzgeschwindigkeit.

Die vorliegende Erfindung möchte die vorstehenden Nachteile des Standes der Technik überwinden.

Es ist deshalb eine Aufgabe der Erfindung, ein flüssiges Ätzmittel zur Verfügung zu stellen, mit dem in kürzerer Zeit eine Schicht aus Kupferleiterbahnen oder dgl. mit einer aufgerauten Oberfläche versehen werden können, die eine bessere Säurebeständigkeit hat.

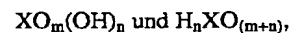
Es ist eine andere Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren zum Aufrauen einer Kupferoberfläche zur Herstellung einer Leiterbahn zur Verfügung zu stellen, bei dem ein solches flüssiges Ätzmittel eingesetzt wird und die Anzahl der Fertigungsschritte nicht erhöht werden.

Gemäß einem Aspekt der Erfindung wird ein flüssiges Ätzmittel zur Verfügung gestellt. Das flüssige Ätzmittel enthält eine Hauptkomponente, die mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Oxosäuren, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt werden, und Derivaten davon,



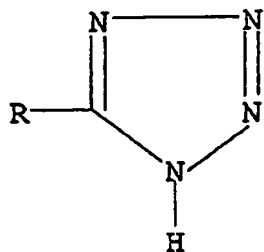
wobei X ein Zentralatom bedeutet, m eine ganze Zahl von 0 oder größer bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 oder größer bedeutet, und die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Peroxide und Derivaten davon. Das Zentralatom X kann S, P, N und dgl. sein. Das flüssige Ätzmittel enthält auch eine Hilfskomponente, die mindestens ein Tetrazol enthält.

Gemäß diesem Aspekt der Erfindung wird auch ein flüssiges Ätzmittel zur Verfügung gestellt. Das flüssige Ätzmittel enthält eine Hauptkomponente, die mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Oxosäuren, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt werden, und Derivaten davon,

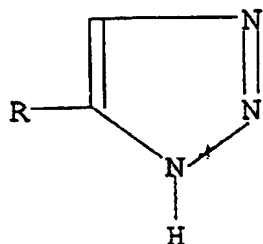


wobei X ein Zentralatom bedeutet, m eine ganze Zahl von 0 oder größer bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 oder größer bedeutet, und die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Peroxide und Derivaten davon. Das Zentralatom X kann S, P, N und dgl. sein. Das flüssige Ätzmittel enthält auch eine Hilfskomponente, die mindestens ein Azol enthält, ausgewählt aus der Gruppe der 1,2,3-Azole mit drei oder mehr Stickstoffatomen, die aufeinanderfolgend in einem 5-gliedrigen N-Heterocyclycl angedordnet sind.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die 1,2,3-Azole durch eine der folgenden chemischen Formeln wiedergegeben:



und



wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe der Wasserstoff-, Methyl-, Amino-, Carboxyl-, Mercaptoester und dgl.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Hilfskomponente mindestens einen Rest ausgewählt aus der Gruppe der Chloride, Fluoride und Bromide. Das Halogenid kann ein Chlorid sein, welches in dem flüssigen Ätzmittel enthalten ist, so daß die Chloridkonzentration 50 mg/l oder kleiner ist. Alternativ kann das Halogenid ein Fluorid sein, welches in dem flüssigen Ätzmittel enthalten ist, so daß die Fluoridkonzentration 50 g/l oder kleiner ist. Das Halogenid kann auch ein Bromid sein, welches in dem flüssigen Ätzmittel enthalten ist, so daß die Bromidkonzentration 0,1 g/l, oder kleiner ist. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält die Hilfskomponente außerdem ein zweites Azol.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist m in den chemischen Formeln – die die Oxosäuren darstellen – 2 oder größer.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist (m + n) in den chemischen Formeln – die die Oxosäuren darstellen – 4 oder größer.

Gemäß einem anderen Aspekt der Erfindung wird ein Verfahren zum Aufrauen einer Kupferoberfläche zur Verfügung gestellt. Das Verfahren umfaßt die Schritte, daß man die Kupferoberfläche unter Verwendung einer der vorstehend beschriebenen flüssigen Ätzmittel ätzt, so daß die Kupferoberfläche mit nadelförmigen Erhebungen versehen wird.

Bei der vorliegenden Erfindung werden die Oxosäuren und ihre Derivate typischerweise durch Schwefelsäure (H_2SO_4) repräsentiert. Sie sind jedoch nicht auf Schwefelsäure beschränkt. Sie können Salpetersäure (HNO_3), Borsäure (H_3BO_3), Perchlorsäure ($HClO_4$), Chlorsäure ($HClO_3$), Phosphorsäure (H_3PO_4), 2-Hydroxyethan-1-sulfonsäure ($HOC_2H_4SO_3H$), Hydroxybenzolsulfonsäure ($HOC_6H_4SO_3H$), Methansulfonsäure (CH_3SO_3H), Nitrobenzolsulfonsäure ($NO_2C_6H_4SO_3H$), Aminosulfonsäure (NH_2SO_3H) und dgl. umfassen.

Die Peroxide werden typischerweise repräsentiert durch Wasserstoffperoxid (H_2O_2), wobei Peroxiderivate Peroxosäuren und deren Salze umfassen können. Wasserstoffperoxid, Peroxomonosäure oder ihre Salze sind für diesen Zweck geeignet. Insbesondere umfassen die Peroxomonosäuren Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5), Peroxochromsäure (H_3CrO_8), Peroxosalpetersäure (HNO_4), Peroxobor-

säuren (HBO_3 , HBO_4 , HBO_5), Peroxomonophosphorsäure (H_3PO_5) und dgl. Salze solcher Peroxosäuren umfassen auch Kaliumperoxomonosulfat (K_2SO_5), Kaliumhydrogenperoxosulfat ($KHSO_5$), Natriumperoxochromat (Na_2CrO_8), Kaliumperoxonitrat (KNO_4), Natriumperborat ($NaBO_3$, $NaBO_4$, $NaBO_5$), Natriumperoxomonophosphat (Na_3PO_5) und dgl.

Die Tetrazole umfassen typischerweise 1H-Tetrazol wie auch Derivate davon, wie z. B. 5-Aminotetrazol, 5-Methyltetrazol und dgl.

Die 1,2,3-Azole umfassen typischerweise 1H-Tetrazol wie auch Derivate davon, wie z. B. 5-Amino-1H-tetrazol, 5-Methyl-1H-tetrazol und dgl. Alternativ umfassen sie typischerweise 1H-Triazol wie auch Derivate davon wie z. B. 5-Amino-1H-Triazol, 5-Mercapto-1H-triazol, 5-Methyl-1H-triazol und dgl.

Die eingesetzten Azole können Oxazol, Diazol, Imidazol, Pyrazol, Benzotriazol, Triazol, Tetrazol und dgl. umfassen.

Die Halogenide können typischerweise Fluorid, Chlorid und Bromid umfassen. Je nach Bedarf können dem flüssigen Ätzmittel Fluorwasserstoffsäure, Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure und Salze davon in Spuren Mengen zugesetzt werden.

Wenn das flüssige Ätzmittel Schwefelsäure als Oxosäure eingesetzt, kann bei einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung diese im flüssigen Ätzmittel mit einer Konzentration von 20 bis 300 g/l – wünschenswerter 40 bis 200 g/l – enthalten oder zugemischt sein. Wenn als Oxosäurederivat im flüssigen Ätzmittel 2-Hydroxyethan-1-sulfonsäure eingesetzt wird, kann das flüssige Ätzmittel 2-Hydroxyethan-1-sulfonsäure mit einer Konzentration von 30 bis 300 g/l – wünschenswerter 50 bis 250 g/l – enthalten. Wenn schließlich im flüssigen Ätzmittel Wasserstoffperoxid als Peroxid eingesetzt wird, kann es mit einer Konzentration von 10 bis 200 g/l – wünschenswerter 20 bis 80 g/l – enthalten sein. Wenn als Peroxid Kaliumperoxomonosulfat eingesetzt wird, kann es mit einer Konzentration von 20 bis 300 g/l, – wünschenswerter 50 bis 250 g/l – enthalten sein. Zusätzlich können das Tetrazol mit einer Konzentration von 0,1 bis 20 g/l wünschenswerter 1 bis 20 g/l – und die 1,2,3-Azole in einer Konzentration von 0,1 bis 20 g/l – wünschenswerter 1 bis 20 g/l – enthalten sein.

Das Halogenid kann dem flüssigen Ätzmittel nach Bedarf zugesetzt werden, wenn bekannt ist oder erwartet wird, daß dieser Zusatz die Variation der Ätzgeschwindigkeit des flüssigen Ätzmittels verhindert. Die Halogenide umfassen Natriumfluorid, Natriumchlorid, Kaliumbromid und dgl. Die Ätzgeschwindigkeit des flüssigen Ätzmittels wird wesentlich herabgesetzt, wenn ein Fluorion in einer Konzentration von >50 g/l, ein Chlorion in einer Konzentration von >50 mg/l, oder ein Bromion in einer Konzentration von >0,1 g/l vorhanden ist; die Ätzgeschwindigkeit wird beträchtlich herabgesetzt. Der Zusatz der Halogenide zum erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittel wird deshalb durchgeführt, um sicherzustellen, daß die Konzentrationen des Fluorions, Chlorions bzw. Bromions 50 g/l, oder kleiner – wünschenswerter 25 g/l oder kleiner –, 50 mg/l oder kleiner – wünschenswerter 20 mg/l oder kleiner – bzw. 0,1 g/l oder kleiner – wünschenswerter 0,05 g/l oder kleiner – sind.

Neben den Tetrazolen und 1,2,3-Azolen kann die Hilfskomponente andere Azole umfassen, was beispielsweise zu einer Kombination von mehreren Tetrazolen, einer Kombination von Tetrazol mit Triazol, einer Kombination von mehreren 1,2,3-Azolen, einer Kombination von 1,2,3-Azolen mit anderen Azolen und dgl. führen kann. Die erste Kombination kann repräsentiert werden durch eine Kombination aus 5-Aminotetrazol mit 5-Methyltetrazol oder dgl. Die zweite Kombination kann repräsentiert werden durch

eine Kombination aus 5-Aminotetrazol mit Benzotriazol oder Tolyltriazol oder dgl.

Ohne den Wunsch einer Beschränkung des vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittels durch eine spezielle Theorie wird davon ausgegangen, daß es die folgende Wirkung zeigt:

Das wie beschrieben aufgebaute flüssige Ätzmittel der Erfindung erlaubt es dem Tetrazol oder dem 1,2,3-Azol, als Hilfskomponente zu fungieren, wobei beim Eintauchen des Kupfers in das flüssige Ätzmittel auf der Oberfläche des Kupfers eine elektronenübertragende Trägerschicht gebildet wird. Durch das flüssige Ätzmittel können auch Kupferionen selektiv aus den auf der Kupferoberfläche gebildeten Kristallfehlstellen in das flüssige Ätzmittel eluiert werden, was dazu führt, daß Elektronen im flüssigen Ätzmittel entladen werden. Die so entladenen Elektronen werden durch die Trägerschicht an das Peroxid weitergeleitet, so daß an der Grenzschicht der Trägerschicht, die dem flüssigen Ätzmittel gegenübersteht, das Peroxid reduziert wird und sich Wasser bildet. Dadurch kann sich an beiden Seiten der Trägerschicht ein Konzentrationsgradient des Kupferions ausbilden, wobei die Konzentration an der Seite der Trägerschicht, die dem Kupfer gegenübersteht, erhöht und auf der Seite, die dem flüssigen Ätzmittel gegenübersteht, erniedrigt ist. Dies führt dazu, daß die Wirkung der lokalen Zelle erhöht wird, so daß Kupfer selektiv aus dem tiefsten Teil der Kupferoberfläche eluiert wird, wo die Kupferionenkonzentration am größten ist, so daß sich dadurch auf der Kupferoberfläche Unregelmäßigkeiten bilden können.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von bevorzugten Ausführungsformen zusammen mit den Zeichnungen; es zeigen:

Fig. 1: eine schematische Ansicht, die durch eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittels den Ätzmechanismus darstellt;

Fig. 2: ein Flußdiagramm, welches die Fertigungsschritte bei der Herstellung einer Leiterplatte mit dem flüssigen Ätzmittel zeigt;

Fig. 3: ein Flußdiagramm bei einer anderen Fertigung einer Leiterplatte, wobei das flüssige Ätzmittel zweimal eingesetzt wird;

Fig. 4: eine graphische Darstellung des Verhaltens der Ätzhgeschwindigkeit eines gemäß Beispiel 1 hergestellten erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittels im Hinblick auf die Chloridionenkonzentration bei Vergleich des Verhaltens mit dem eines beim Vergleichsbeispiel erhaltenen flüssigen Ätzmittels;

Fig. 5: eine graphische Darstellung des Verhaltens der Ätzhgeschwindigkeit des beim Vergleichsbeispiel erhaltenen flüssigen Ätzmittels im Hinblick auf die Chloridionenkonzentration; und

Fig. 6 bis 28: Rasterelektronenmikroskopaufnahmen (REM) mit 2000facher Vergrößerung, die die jeweilige Oberfläche von Laminaten aus Kupferplattierungen zeigt, die mit dem bei den Beispielen 1 bis 23 hergestellten erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittel geätzt wurden.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher beschrieben.

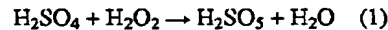
Fig. 1 zeigt schematisch das Untertauchen oder Eintauchen von Kupfer in eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittels. Das flüssige Ätzmittel der dargestellten Ausführungsform wird hergestellt durch Mischen von Schwefelsäure (H_2SO_4), die als Oxosäure wirkt, Wasserstoffperoxid (H_2O_2), welches als Peroxid wirkt, und von 5-Aminotetrazol, welches als Tetrazol für die Hilfskomponente wirkt.

Das flüssige Ätzmittel enthält 5-Aminotetrazol, damit das

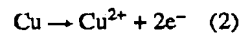
Ätzen von Kupfer ohne Halogenid durchgeführt werden kann, so daß die Ätzhgeschwindigkeit stabil bei einem Wert von etwa $1 \mu m/min$ oder größer bleibt, ohne von einer Chloridionenkonzentration beeinträchtigt zu werden, wie es in Fig. 4 gezeigt ist. Dadurch erreicht man das Ätzen in kürzerer Zeit und das Ausbilden von Kupfer darauf, welches eine aufgeraute Oberfläche mit besserer Säurebeständigkeit hat.

Der Ätzmechanismus der Kupferoberfläche durch das flüssige Ätzmittel wird wie folgt angenommen.

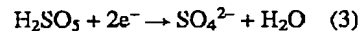
Wie insbesondere in Fig. 1 gezeigt ist, kann 5-Aminotetrazol beim Eintauchen von Kupfer Cu in das flüssige Ätzmittel E auf der Oberfläche von Kupfer Cu eine Trägerschicht L ausbilden. Daneben wird Schwefelsäure (H_2SO_4) durch das Wasserstoffperoxid (H_2O_2) im flüssigen Ätzmittel E oxidiert, was zur Bildung von Peroxomonoschwefelsäure (H_2SO_5) gemäß der folgenden Reaktionsgleichung (1) führt:



Gemäß Reaktionsgleichung (2) verursacht Kupfer Cu das selektive Eluieren von Kupferionen aus einer Anzahl von auf dessen Oberfläche gebildeter oder vorhandener Kristallfehlstellen in das flüssige Ätzmittel E, was zur Abgabe von Elektronen führt, die dann durch die Trägerschicht L der Peroxomonoschwefelsäure zugeführt werden.



Dies führt zur Reduktion der Peroxomonoschwefelsäure gemäß folgender Reaktionsgleichung (3):



Dies führt dazu, daß an der Grenzschicht zwischen der Trägerschicht L und dem flüssigen Ätzmittel E Wasser gebildet wird. Die Trägerschicht L hält damit die Oberfläche des Kupfers Cu in statischer Hinsicht stabil und fungiert als Übertragungsschicht für die Elektronen, so daß die direkte Reaktion zwischen Kupfer Cu und Peroxomonoschwefelsäure reguliert werden kann.

Das so an der Grenzschicht zwischen der Trägerschicht L und dem flüssigen Ätzmittel E gebildete Wasser führt in der Trägerschicht L zur Bildung eines Konzentrationsgradienten der Kupferionen, wobei die Konzentration in der Nähe des Kupfers Cu erhöht und in der Nähe des flüssigen Ätzmittels E erniedrigt ist.

Daneben wird der Fluß des flüssigen Ätzmittels E im tiefsten Teil einer jeden Kristallfehlstelle minimiert, so daß die Wirkung einer lokalen Zelle im tiefsten Teil A der Kristallfehlstelle erhöht wird, um das Ätzen von Kupfer Cu im tiefsten Teil A zu unterstützen, was dazu führt, daß auf der Oberfläche des Kupfers Cu Unregelmäßigkeiten mit größerer Tiefe gebildet werden, d. h. die Oberfläche des Kupfers Cu aufgeraut wird.

Nachfolgend wird eine andere Ausführungsform des erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittels beschrieben, die hergestellt wird durch Mischen von Schwefelsäure (H_2SO_4), die als Oxosäure wirkt, Wasserstoffperoxid (H_2O_2), welches als Peroxid wirkt und 1,2,3-Azol, welches als Hilfskomponente wirkt.

Wie oben beschrieben, enthält das flüssige Ätzmittel dieser Ausführungsform 1,2,3-Azol, damit das Ätzen von Kupfer ohne Einsatz eines Halogenids durchgeführt werden kann, so daß die Ätzhgeschwindigkeit stabil bei einem Wert von bis zu etwa $3 \mu m/min$ oder größer gehalten werden kann. Damit kann das Ätzen in kürzerer Zeit erreicht werden, und das darauf gebildete Kupfer hat eine aufgeraute Oberfläche mit besserer Säurebeständigkeit. Es wird davon

ausgegangen, daß das Ätzen im wesentlichen auf die gleiche Art durchgeführt wird, wie es im Zusammenhang mit Fig. 1 beschrieben wurde.

Nachfolgend wird die Herstellung einer Leiterplatte unter Verwendung der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittel beschrieben, wobei beispielhaft auf Fig. 2 Bezug genommen wird.

Bei der in Fig. 2 gezeigten Herstellung der Leiterplatte wird ein inneres Schichtmaterial hergestellt durch Laminieren einer Kupferfolie auf eine Oberfläche einer Harzplatte, die aus Epoxyharz oder dgl. hergestellt ist. Vor der Bildung der Schaltung unterwirft man das so gebildete innere Schichtmaterial einer Vorbehandlung, einem Arbeitsgang zum Herstellen des Schaltmusters wie Patternung und dgl., einem Arbeitsgang zum Auflaminieren eines äußeren Schichtmaterials, einem Arbeitsgang zur Bildung der Durchgangslöcher (nicht dargestellt) und dgl., wodurch man die Leiterplatte erhält. Bei der vor dem Herstellen des Schaltmusters durchgeführten Vorbehandlung wird das innere Schichtmaterial einer Reihe von Behandlungsschritten unterworfen, wie z. B. nacheinander alkalischen Entfetten, Waschen mit Wasser, saurem Entfetten, Waschen mit Wasser, Vortauchen, Ätzen, Waschen mit Wasser, Waschen mit Säuren, Waschen mit Wasser, Rostverhinderung, Waschen mit Wasser und Trocknen. Es sind nicht notwendigerweise alle Behandlungsschritte vom alkalischen Entfetten bis zum Vortauchen und von der Rostverhinderung bis zum nachfolgenden Waschen mit Wasser erforderlich; sie werden nach Bedarf durchgeführt, wobei dies von den Oberflächenbedingungen des zu ätzenden Kupfers abhängt.

Bei der dargestellten Ausführungsform werden der Arbeitsgang der Schaltungsherstellung, des Laminierens und der Bildung der Durchgangslöcher so durchgeführt, wie es im Stand der Technik genügend bekannt ist. Ebenfalls können das alkalische Entfetten, das saure Entfetten, das Vortauchen, das Waschen mit Säure, das Rostverhindern und das Trocknen, die bei der Vorbehandlung durchgeführt werden, ebenfalls so durchgeführt werden, wie es im Stand der Technik genügend bekannt ist.

Für die Ätzbehandlung, die im Zuge der Vorbehandlung vor der Herstellung des Schaltmusters erfolgt, kann verwendet werden entweder das flüssige Ätzmittel, welches man erhält durch Mischen von Schwefelsäure (H_2SO_4) als Oxo-säure, Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Peroxid und 5-Aminotetrazol als Tetrazol für die Hilfskomponente, oder das flüssige Ätzmittel, welches man erhält durch Mischen von Schwefelsäure (H_2SO_4) als Oxo-säure, Wasserstoffperoxid (H_2O_2) als Peroxid und 1,2,3-Azol als Hilfskomponente, wobei das innere Schichtmaterial in dieses flüssige Ätzmittel eingetaucht wird, was dazu führt, daß die Kupferfolie des inneren Schichtmaterials geätzt wird.

Das mit dem vorstehend beschriebenen flüssigen Ätzmittel durchgeführte Ätzen führt dazu, daß die Kupferfolie mit einer aufgerauhten Oberfläche gebildet wird, deren Unregelmäßigkeiten vertieft sind und die säureunlöslich ist. Dadurch kann beim anschließenden Laminieren das aus einem Harz oder dgl. hergestellte äußere Schichtmaterial fest an dem Muster aus Kupferleiterbahnen verbunden werden. Daneben verhindert dies beim Elektroplattieren nach der Bildung der Durchgangslöchern in wirksamer Weise die Bildung von Kupferoxid und dgl. wie auch die Bildung von Fehlern, die als rosafarbener Ring bezeichnet werden. Weiterhin ist das flüssige Ätzmittel frei von Halogenionen, so daß eine Verminderung der Ätzgeschwindigkeit aufgrund von Halogenionen nicht erfolgt, was dazu führt, daß die aufgerauhte Oberfläche in kurzer Zeit hergestellt werden kann.

Wie vorstehend beschrieben wurde, ist die erläuterte Ausführungsform so angelegt, daß Halogenionen nicht erforder-

lich sind. Daneben ist die erläuterte Ausführungsform so angelegt, daß das Ätzen mit einem flüssigen Ätzmittel durchgeführt wird, dessen Ätzgeschwindigkeit durch die Halogenionenkonzentration nicht beeinflußt wird, was dazu führt, daß die Kupferfolie mit einer säureunlöslichen aufgerauhten Oberfläche gebildet wird. Damit erhält man bei der Herstellung der Leiterplatte die aufgerauhte Oberfläche in kurzer Zeit. Die erläuterte Ausführungsform beseitigt auch die Notwendigkeit von Behandlungsschritten wie beispielsweise Weichätzen und dgl. und vermindert dadurch die Zeit, die für die Herstellung der Leiterplatte erforderlich ist, sowie die Anzahl der Arbeitsgänge, so daß die Leiterplatte, bei der das Schaltmuster aus Kupferleiterbahnen und das aus Harz oder dgl. hergestellte äußere Schichtmaterial fest miteinander verbunden sind, mit verbesserter Effektivität hergestellt werden kann.

Die Leiterplatte kann hergestellt werden, indem man eine der vorstehend beschriebenen erfindungsgemäßen flüssigen Ätzmittel zweimal einsetzt oder das Ätzen mit dem flüssigen Ätzmittel zweimal durchführt, wie es in Fig. 3 gezeigt ist. Insbesondere – wie in Fig. 3 gezeigt – wird das erste Ätzen durchgeführt, indem man eine der oben beschriebenen flüssigen Ätzmittel vor dem Aufkleben eines trockenen Films einsetzt, damit die Oberfläche der Kupferfolie aufgerauht wird (erstes Ätzen). Das erste Ätzen wird so durchgeführt, daß die aufgerauhte Oberfläche mit Unregelmäßigkeiten gebildet wird, die eine Tiefe zwischen 0,25 und 2 μm haben. Dann wird der trockene Film auf die aufgerauhte Oberfläche der Kupferfolie auflamiert (Auflaminieren des trockenen Films). Durch das Laminieren kann man den trockenen Film fest mit der Oberfläche der Kupferfolie verbinden, weil die Oberfläche wirksam aufgerauht ist.

Dann werden Arbeitsgänge durchgeführt, bei denen belichtet/entwickelt und das Schaltmuster hergestellt wird. Wenn das Schaltmuster durch Plattieren hergestellt wird, wird alternativ zwischen dem Belichten/Entwickeln und dem Herstellen des Schaltmusters ein Arbeitsgang des Plattierens durchgeführt, der zur Bildung der Kupferleiterbahnen führt. Dann wird das zweite Ätzen durchgeführt, wobei eine der vorstehend beschriebenen flüssigen Ätzmittel eingesetzt werden, was dazu führt, daß die Oberfläche der Kupferleiterbahnen mit einer Tiefe zwischen 1 und 3 μm geätzt werden. Beim ersten und zweiten Ätzen wird jeweils eine der obigen flüssigen Ätzmittel eingesetzt, womit es in kurzer Zeit durchgeführt werden kann, ohne daß das Vorhandensein von Chlor eine Rolle spielt. Das zweimal durchgeführte Ätzen versieht die Oberfläche der Kupferleiterbahnen bevorzugt mit Unregelmäßigkeiten mit einer Tiefe von insgesamt 2 bis 5 μm .

Dann wird auf die Oberfläche der Kupferleiterbahnen ein aus Harz hergestelltes äußeres Schichtmaterial auflamiert (Laminieren), wie bei dem in Fig. 2 gezeigten Verfahren. Das vorstehend beschriebene Aufrauen der Oberfläche der Kupferleiterbahnen gestattet es, das äußere Schichtmaterial sicher mit den Kupferleiterbahnen zu verbinden.

Wie der vorausgegangenen Beschreibung entnommen werden kann, zeigt das erfindungsgemäße flüssige Ätzmittel eine höhere Ätzgeschwindigkeit, ohne daß Halogenide eingesetzt werden und ohne daß sie im wesentlichen Umfang durch die Konzentration von Halogen beeinträchtigt wird, weil als Hilfskomponente Tetrazol oder 1,2,3-Azol verwendet wird, so daß darauf Kupfer mit einer aufgerauhten Oberfläche erhalten werden kann, die eine bessere Säurebeständigkeit hat. Eine solche aufgerauhte Oberfläche aus Kupfer stellt beim Herstellen einer Leiterplatte eine feste Bindung zwischen den Kupferleiterbahnen oder dgl. und einem aus Harz oder dgl. hergestellten äußeren Schichtmaterial sicher und gestattet eine äußerst einfache Herstellung.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zum weiteren Verständnis der Erfindung; die Beispiele dienen jedoch nur zum Erläutern der Erfindung und sind nicht als Beschränkung des Schutzbereichs der Erfindung aufzufassen.

Beispiel 1

Ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, wurde zum Ätzen 3 Minuten lang in eine flüssige Ätzlösung oder flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 1 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel zeigt Eigenschaften, die es erlauben, daß seine Ätzgeschwindigkeit im Hinblick auf die Konzentration von Chlorionen stabilisiert werden kann, wie es in Fig. 4 gezeigt ist, oder die es erlauben, daß die Ätzgeschwindigkeit unabhängig von einer Variation der Konzentration der Chlorionen konstant gehalten werden kann. Die Ätzgeschwindigkeit hat einen Wert von etwa 1 µm/min oder größer. Bei Beispiel 1 wurde die Konzentration von Wasserstoffperoxid auf 40 g/l, eingestellt, so daß die Ätzgeschwindigkeit den Wert annahm, der in Fig. 4 für eine Konzentration von Wasserstoffperoxid von 80 g/l, angegeben ist.

Tabelle 1

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 1 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
5-Aminotetrazol	4 g/l

Die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats wurde mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) betrachtet. Als Ergebnis wurde gefunden, daß die Kupferoberfläche darauf mit nadelförmigen Erhebungen ausgebildet ist, wie es in Fig. 6 gezeigt ist. Für Beispiel 1 und das Vergleichsbeispiel wurde die für das Ätzen benötigte Zeit verglichen, wobei sich beim Vergleichsbeispiel eine Ätzgeschwindigkeit von nur etwa 0,5 µm/min ergab, wogegen Beispiel 1 ein stabiler Wert von immerhin 1 µm erreicht wurde. Deshalb wurde gefunden, daß Beispiel 1 die für das Ätzen benötigte Zeit beachtlich herabsetzt.

Beispiel 2

Ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, wurde einer Behandlung ähnlich der unterworfen, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Dabei wurde das Laminat zum Ätzen 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 2 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem in Fig. 2 gezeigten flüssigen Ätzmittel wurde die in Tabelle 1 angegebene Schwefelsäure (H₂SO₄) durch Perchlorsäure (HClO₄) ersetzt. Außerdem wurde dem flüssigen Ätzmittel Benzotriazol zugesetzt. Bei Beispiel 2 zeigt das flüssige Ätzmittel eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die in Fig. 4 für Beispiel 1 angegeben ist. Die Untersuchung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM zeigte, daß diese mit Erhebungen ausgebildet wird, wie es in Fig. 7 gezeigt ist, was dazu führt, daß die Oberfläche wirksam aufgeraut ist.

Tabelle 2

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 2 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
HClO ₄	150 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	4 g/l

Beispiel 3

Ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, wurde einer Behandlung ähnlich der unterworfen, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Dabei wurde das Laminat zum Ätzen 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 3 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem in Tabelle 3 angegebenen flüssigen Ätzmittel wurde Phosphorsäure als Oxosäure eingesetzt. Bei Beispiel 3 zeigt das flüssige Ätzmittel eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die in Fig. 4 für Beispiel 1 angegeben ist. Die Untersuchung der Oberfläche des Kupfers durch ein REM ergab, daß sie mit den in Fig. 8 gezeigten Vorstößen ausgebildet ist, was dazu führt, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut ist.

Tabelle 3

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 3 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
H ₃ PO ₄	150 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	4 g/l

Beispiel 4

Ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, wurde einer Behandlung ähnlich der unterworfen, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Dabei wurde das Laminat 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 4 gezeigt ist und bei dem als Derivat der Oxosäure 2-Hydroxyethan-1-sulfonsäure verwendet wurde, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei Beispiel 4 zeigt das flüssige Ätzmittel eine Ätzgeschwindigkeit, die ein ähnliches Verhalten aufweist wie die des flüssigen Ätzmittels, welches in Beispiel 1 verwendet und in Fig. 4 gezeigt ist. Die Untersuchung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 9 gezeigten Erhebungen ausgebildet wurde, was dazu führt, daß die Oberfläche genügend aufgeraut wurde.

Tabelle 4

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 4 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
HOCH ₂ H ₄ SO ₃ H	130 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l

Beispiel 5

Ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, wurde einer Behandlung ähnlich der unterworfen, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Dabei wurde das Laminat 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 5 gezeigt ist und bei dem als Derivat der Oxosäure Methansulfonsäure verwendet wurde, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei Beispiel 5 zeigt das flüssige Ätzmittel eine Ätzgeschwindigkeit, die etwa gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 10 gezeigten Erhebungen ausgebildet ist, was dazu führte, daß die Oberfläche in signifikanter Weise aufgeraut war.

Tabelle 5

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 5 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
CH ₃ SO ₃ H	100 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	8 g/l

Beispiel 6

Wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 6 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei Beispiel 6 zeigt das flüssige Ätzmittel, bei dem als Oxosäure Salpetersäure eingesetzt wurde, eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Untersuchung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 11 gezeigten Erhebungen gebildet wurde, was dazu führt, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 6

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 6 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
HNO ₃	50 g/l
5-Aminotetrazol	4 g/l
Benzotriazol	6 g/l

Beispiel 7

Wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 7 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei Beispiel 7 zeigt das flüssige Ätzmittel, bei dem als Oxosäure Schwefelsäure, als Peroxid Wasserstoffperoxid, als Azol 5-Aminotetrazol und als Halogenid Natriumchlorid verwendet werden, eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Untersu-

chung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 12 gezeigten Erhebungen ausgebildet war, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 7

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 7 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Natriumchlorid (Cl)	16 (10) mg/l

Beispiel 8

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 8 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 8 wurden als Oxosäure Schwefelsäure, als Peroxid Wasserstoffperoxid und als Azol 5-Aminotetrazol und Benzotriazol verwendet. Das flüssige Ätzmittel zeigte eine Ätzgeschwindigkeit mit einem Verhalten ähnlich dem in Fig. 4 gezeigten, was dazu führte, daß das Aufrauen der Oberfläche in kurzer Zeit durchgeführt werden konnte. Die Untersuchung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 13 gezeigten Erhebungen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 8

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 8 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	4 g/l

Beispiel 9

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 9 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 9 wurden als Oxosäure Schwefelsäure, als Peroxid Wasserstoffperoxid und als Azol 5-Aminotetrazol und Tolyltriazol verwendet. Das flüssige Ätzmittel zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 14 gezeigten Vorstößen gebildet wird, das dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

13

Tabelle 9

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 9 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Tolyltriazol	2 g/l

Beispiel 10

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 3 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 10 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 10 wurden als Oxosäure Schwefelsäure, als Peroxid Wasserstoffperoxid und als Azol 5-Aminotetrazol und 3-Aminotriazol verwendet. Das flüssige Ätzmittel zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 1 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 15 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 10

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 10 (Temperatur: 25°C)

H ₂ O ₂	40 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
3-Aminotriazol	1 g/l

Beispiel 11

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz hergestellt war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 11 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 11 wurden als Oxosäure Schwefelsäure, als Peroxid Wasserstoffperoxid und als Azol eine Kombination von 5-Aminotetrazol und Benzotriazol verwendet. Die Untersuchung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM zeigte, daß sie mit den in Fig. 16 gezeigten feinen nadelförmigen oder nadelartigen Erhebungen gebildet wurde, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde. Bezüglich der für das Ätzen benötigten Zeit wurde ein Vergleich zwischen Beispiel 11 und dem Vergleichsbeispiel durchgeführt. Als Ergebnis wurde gefunden, daß das Vergleichsbeispiel eine Ätzgeschwindigkeit von nur etwa 0,5 µm/min ergab, wogegen Beispiel 11 eine stabile Ätzgeschwindigkeit zeigt, die größer war als 3 µm/min, so daß mit Beispiel 11 die Zeit erheblich verringert werden kann. Das in Beispiel 11 eingesetzte Peroxid hatte eine Konzentration von der Hälfte der Konzentration des Vergleichsbeispiels. Dies zeigt, daß die Ätzgeschwindigkeit in Beispiel 11 etwa zehnmal größer (oder mehr) als die des Vergleichsbeispiels ist.

14

Tabelle 11

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 11 (Temperatur: 25°C)

⁵ H ₂ O ₂	40 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l

10

Beispiel 12

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 12 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 12 wurden als Oxosäure 2-Hydroxyethan-1-sulfonsäure, als Peroxid Wasserstoffperoxid und als Azol eine Kombination von 5-Aminotetrazol und Tolyltriazol verwendet. Das flüssige Ätzmittel zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 17 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 12

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 12 (Temperatur: 25°C)

³⁵ H ₂ O ₂	40 g/l
HOC ₂ H ₄ SO ₃ H	130 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Tolyltriazol	6 g/l

40

Beispiel 13

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 13 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 13 wurde die in Tabelle 11 angegebene Schwefelsäure durch Methansulfonsäure ersetzt. Das flüssige Ätzmittel zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 18 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 13

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 13 (Temperatur: 25°C)

⁶⁰ H ₂ O ₂	40 g/l
CH ₃ SO ₃ H	100 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
⁶⁵ Benzotriazol	8 g/l

Beispiel 14

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 2 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 14 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Bei dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 14 wurden als Oxosäure Schwefelsäure und Phosphorsäure und als Azol eine Kombination von Benzotriazol und Tetrazol verwendet. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 14 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die etwa halb so groß ist wie die, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 19 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 14

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 14 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
Tetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l

Beispiel 15

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 15 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 15 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 20 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 15

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 15 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l

Beispiel 16

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 16 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 16 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Be-

trachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 21 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 16

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 16 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Methyltetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l

Beispiel 17

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 17 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 17 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 22 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 17

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 17 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
Triazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l

Beispiel 18

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 18 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 18 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 23 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 18

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 18 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Mercaptotriazol	1,5 g/l
Tolyltriazol	6 g/l

Beispiel 19

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 19 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 19 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die halb so groß ist wie die, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 24 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 19

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 19 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
Triazol	3 g/l
5-Methyltetrazol	6 g/l

Beispiel 20

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 20 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Das flüssige Ätzmittel von Beispiel 20 zeigt eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 25 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 20

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 20 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Mercaptotriazol	3 g/l
5-Methyltetrazol	6 g/l

Beispiel 21

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 21 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 21 war als Halogen Natriumfluorid zugesetzt. Das flüssige Ätzmittel zeigte eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 26 gezeigten Vor-

stößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 21

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 21 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l
Natriumfluorid (F)	4,4 (2) g/l

Beispiel 22

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 22 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 22 war als Halogen Natriumchlorid zugesetzt. Das flüssige Ätzmittel zeigte eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 27 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 22

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 22 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l
H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Methyltetrazol	3 g/l
Benzotriazol	6 g/l
Natriumchlorid (Cl)	16 (10) mg/l

Beispiel 23

Im wesentlichen auf die gleiche Art, wie bei den vorstehenden Beispielen beschrieben, wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 1 Minute lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 23 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde. Dem flüssigen Ätzmittel von Beispiel 23 war als Halogen Natriumbromid zugesetzt. Das flüssige Ätzmittel zeigte eine Ätzgeschwindigkeit, die im wesentlichen gleich der ist, die vorstehend für Beispiel 11 beschrieben wurde. Die Betrachtung der Oberfläche des Kupfers mit einem REM ergab, daß sie mit den in Fig. 28 gezeigten Vorstößen gebildet wird, was dazu führte, daß die Oberfläche zufriedenstellend aufgeraut wurde.

Tabelle 23

Flüssiges Ätzmittel von Beispiel 23 (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	34 g/l
H ₂ SO ₄	80 g/l

H ₃ PO ₄	20 g/l
5-Aminotetrazol	3 g/l
Tolyltriazol	6 g/l
Natriumbromid (Br)	0,03 (0,02) g/l

Vergleichsbeispiel

Es wurde ein herkömmliches flüssiges Ätzmittel gemäß der in Tabelle 24 angegebenen Zusammensetzung hergestellt. Dann wurde ein kupferplattiertes Laminat, welches aus einem mit einem Glasgewebe gefüllten Epoxyharz aufgebaut war, 3 Minuten lang und 5 Minuten lang in ein flüssiges Ätzmittel eingetaucht, das in Tabelle 24 gezeigt ist, so daß die Kupferoberfläche des kupferplattierten Laminats aufgeraut wurde.

Tabelle 24

Flüssiges Ätzmittel des Vergleichsbeispiels (Temperatur: 30°C)

H ₂ O ₂	80 g/l
H ₂ SO ₄	90 g/l
Benzotriazol	6 g/l
Natriumchlorid (Cl)	200 (120) mg/l

Es ergab sich, daß das kupferplattierte Laminat der Beispiele 1 bis 23 und des Vergleichsbeispiels jeweils nicht zur Entfärbung der aufgerauten Oberfläche oder zu deren Auflösen führte, obwohl sie nach dem Aufrauen der Oberfläche in Chlorwasserstoffsäure (1 : 1) eingetaucht wurde. Jedoch ergab sich beim dreiminütigen Eintauchen des kupferplattierten Laminats in das flüssige Ätzmittel des Vergleichsbeispiels kein zufriedenstellendes Aufrauen der Oberfläche, und die erforderliche Eintauchzeit betrug 5 Minuten, um die Oberfläche im wesentlichen im gleichen Ausmaß wie bei den erfindungsgemäßen Beispielen aufzurauen. Die erfindungsgemäßen Beispiele dagegen gestatten ein Absenken der zum zufriedenstellenden Ätzen benötigten Zeit auf etwa die Hälfte bis zu etwa einem Fünftel der Zeit, die beim Vergleichsbeispiel benötigt wird. Auch beträgt die bei den erfindungsgemäßen Beispielen eingesetzte Menge an Wasserstoffperoxid die Hälfte der Menge des Vergleichsbeispiels; es folgt daraus, daß die erfindungsgemäßen Beispiele tatsächlich in der Lage sind, die Zeitspanne auf einen Wert von etwa einem Viertel bis etwa einem Zehntel der Zeit abzusenken, die beim Vergleichsbeispiel erforderlich ist.

Die Erfindung wurde vorstehend unter Bezugnahme auf die Zeichnungen und die Beispiele im Hinblick auf einige Besonderheiten beschrieben; im Hinblick auf die obige technische Lehre sind jedoch offensichtliche Modifikationen und Variationen möglich. Es versteht sich deshalb, daß die Erfindung im Bereich des Schutzbereiches der beigefügten Patentansprüche anders durchgeführt werden kann, als es speziell beschrieben wurde.

Patentansprüche

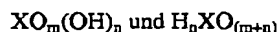
1. Flüssiges Ätzmittel, enthaltend eine Hauptkomponente, die mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Oxosäuren, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt werden, und Derivaten davon,



wobei X ein Zentralatom bedeutet, m eine ganze Zahl

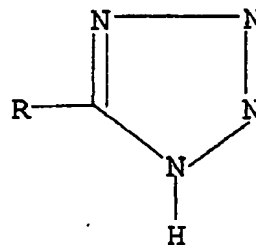
von 0 oder größer bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 oder größer bedeutet, und die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Peroxide und Derivaten davon; und eine Hilfskomponente, enthaltend mindestens ein Tetrazol.

2. Flüssiges Ätzmittel, enthaltend eine Hauptkomponente, die mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Oxosäuren, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt werden, und Derivaten davon,

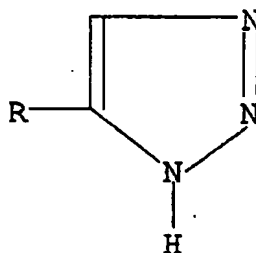


wobei X ein Zentralatom bedeutet, m eine ganze Zahl von 0 oder größer bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 oder größer bedeutet, und die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Peroxide und Derivaten davon; und eine Hilfskomponente, enthaltend mindestens ein Azol, ausgewählt aus der Gruppe der 1,2,3-Azole mit drei oder mehr Stickstoffatomen, die aufeinanderfolgend in einem 5-gliedrigen N-Heterocyclus angeordnet sind.

3. Flüssiges Ätzmittel-k nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die 1,2,3-Azole durch eine der folgenden chemischen Formeln wiedergegeben werden:



und



wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe Wasserstoff-, Methyl-, Amino-, Carboxyl- und Mercaptoester.

4. Flüssiges Ätzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfskomponente mindestens ein Halogenid enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Chloride, Fluoride und Bromide.

5. Flüssiges Ätzmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Halogenid ein Chlorid ist, welches im flüssigen Ätzmittel so enthalten ist, daß die Chlorionenkonzentration 50 mg/l oder kleiner ist.

6. Flüssiges Ätzmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Halogenid ein Fluorid ist, welches im flüssigen Ätzmittel so enthalten ist, daß die Fluorionenkonzentration 50 g/l oder kleiner ist.

7. Flüssiges Ätzmittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Halogenid ein Bromid ist, welches im flüssigen Ätzmittel so enthalten ist, daß die Bromionenkonzentration 0,1 g/l, oder kleiner ist.

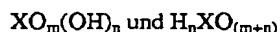
8. Flüssiges Ätzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfskomponente außerdem ein zweites Azol enthält.

9. Flüssiges Ätzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß m in der die Oxosäuren wiedergebenden chemischen Formel 2 oder größer ist.

10. Flüssiges Ätzmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß (m + n) in der die Oxosäuren wiedergebenden chemischen Formel 4 oder größer ist.

11. Verfahren zum Aufrauen einer Kupferoberfläche, aufweisend den Schritt, daß man die Kupferoberfläche mit einem flüssigen Ätzmittel ätzt, um sie mit nadelförmigen Erhebungen zu versehen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Ätzmittel enthält:

eine Hauptkomponente, die mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Oxosäuren, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt werden, und Derivaten davon,



wobei X ein Zentralatom bedeutet, m eine ganze Zahl von 0 oder größer bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 oder größer bedeutet, und die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Peroxide und Derivaten davon; und eine Hilfskomponente, enthaltend mindestens ein Tetrazol.

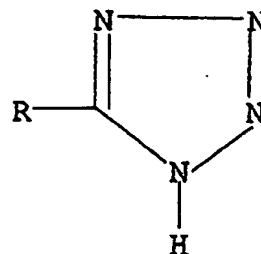
12. Verfahren zum Aufrauen einer Kupferoberfläche, aufweisend den Schritt, daß man die Kupferoberfläche mit einem flüssigen Ätzmittel ätzt, um sie mit nadelförmigen Erhebungen zu versehen, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Ätzmittel enthält:

eine Hauptkomponente, die mindestens eine Säure enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Oxosäuren, die durch eine der folgenden chemischen Formeln dargestellt werden, und Derivaten davon,

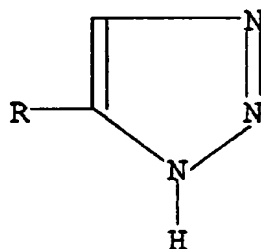


wobei X ein Zentralatom bedeutet, m eine ganze Zahl von 0 oder größer bedeutet und n eine ganze Zahl von 1 oder größer bedeutet, und die mindestens eine Verbindung enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Peroxide und Derivaten davon; und eine Hilfskomponente, enthaltend mindestens ein Azol, ausgewählt aus der Gruppe der 1,2,3-Azole mit drei oder mehr Stickstoffatomen, die aufeinanderfolgend in einem 5-gliedrigen N-Heterocyclen angeordnet sind.

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die 1,2,3-Azole durch eine der folgenden chemischen Formeln wiedergegeben werden:



und



wobei R ausgewählt ist aus der Gruppe Wasserstoff-, Methyl-, Amino-, Carboxyl- und Mercaptoester.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfskomponente mindestens ein Halogenid enthält, ausgewählt aus der Gruppe der Chloride, Fluoride und Bromide.

15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Halogenid ein Chlorid ist, welches im flüssigen Ätzmittel so enthalten ist, daß die Chlorionenkonzentration 50 mg/l oder kleiner ist.

16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Halogenid ein Fluorid ist, welches im flüssigen Ätzmittel so enthalten ist, daß die Fluorionenkonzentration 50 g/l oder kleiner ist.

17. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das mindestens eine Halogenid ein Bromid ist, welches im flüssigen Ätzmittel so enthalten ist, daß die Bromionenkonzentration 0,1 g/l, oder kleiner ist.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Hilfskomponente außerdem ein zweites Azol enthält.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß m in der die Oxosäuren wiedergebenden chemischen Formel 2 oder größer ist.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß (m + n) in der die Oxosäuren wiedergebenden chemischen Formel 4 oder größer ist.

Hierzu 16 Seite(n) Zeichnungen

FIG. 1

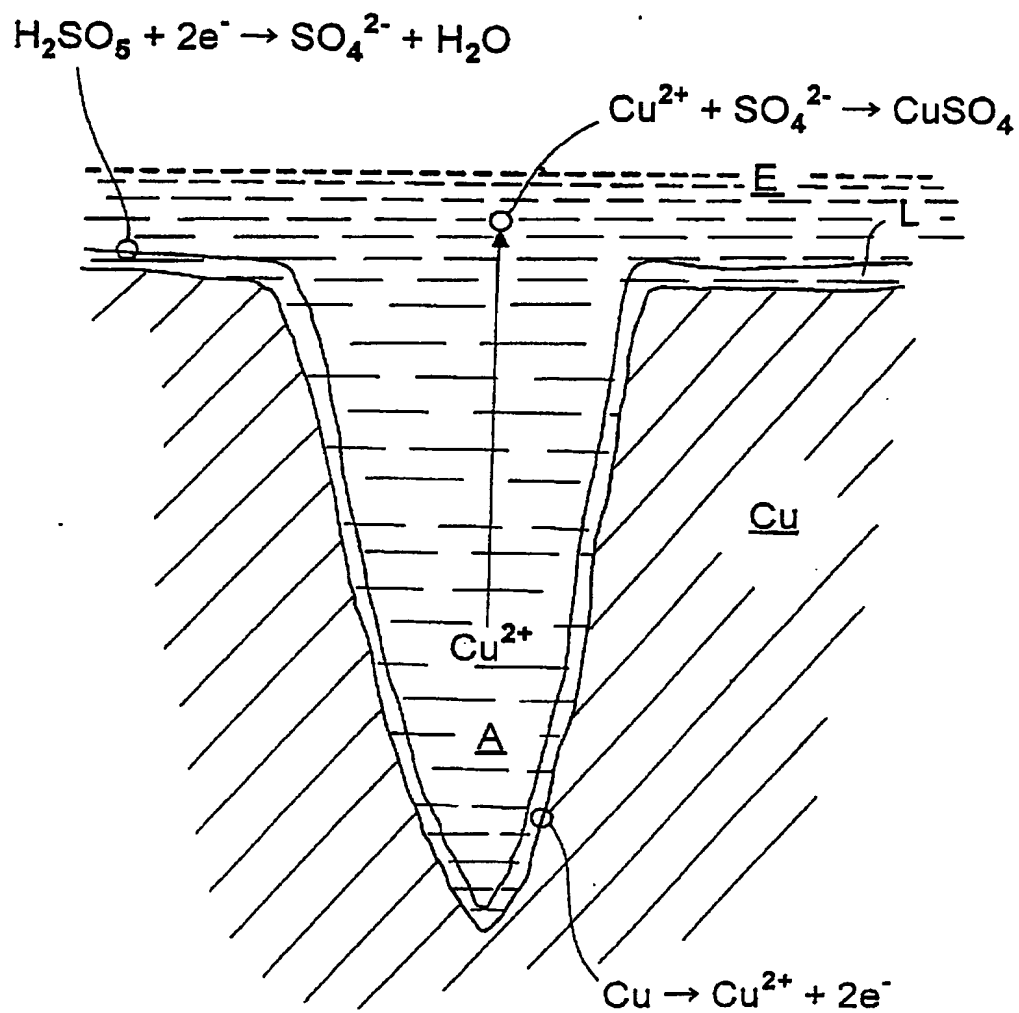


FIG. 2

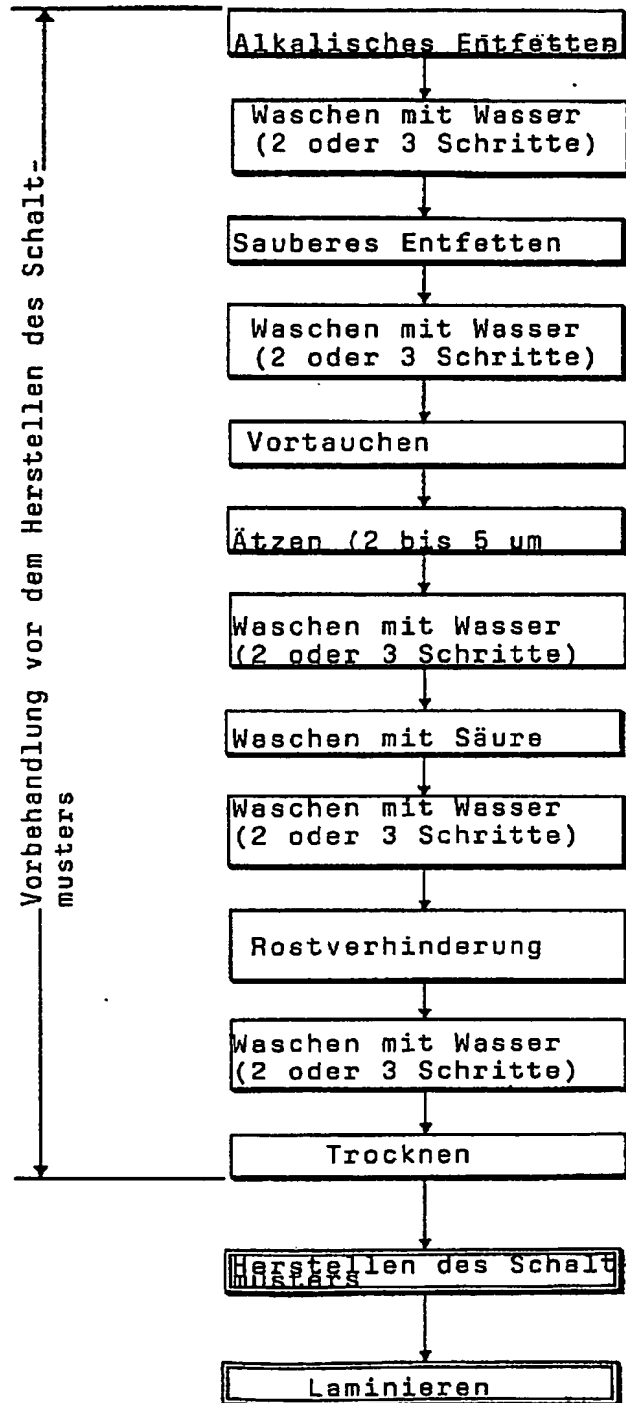


FIG. 3

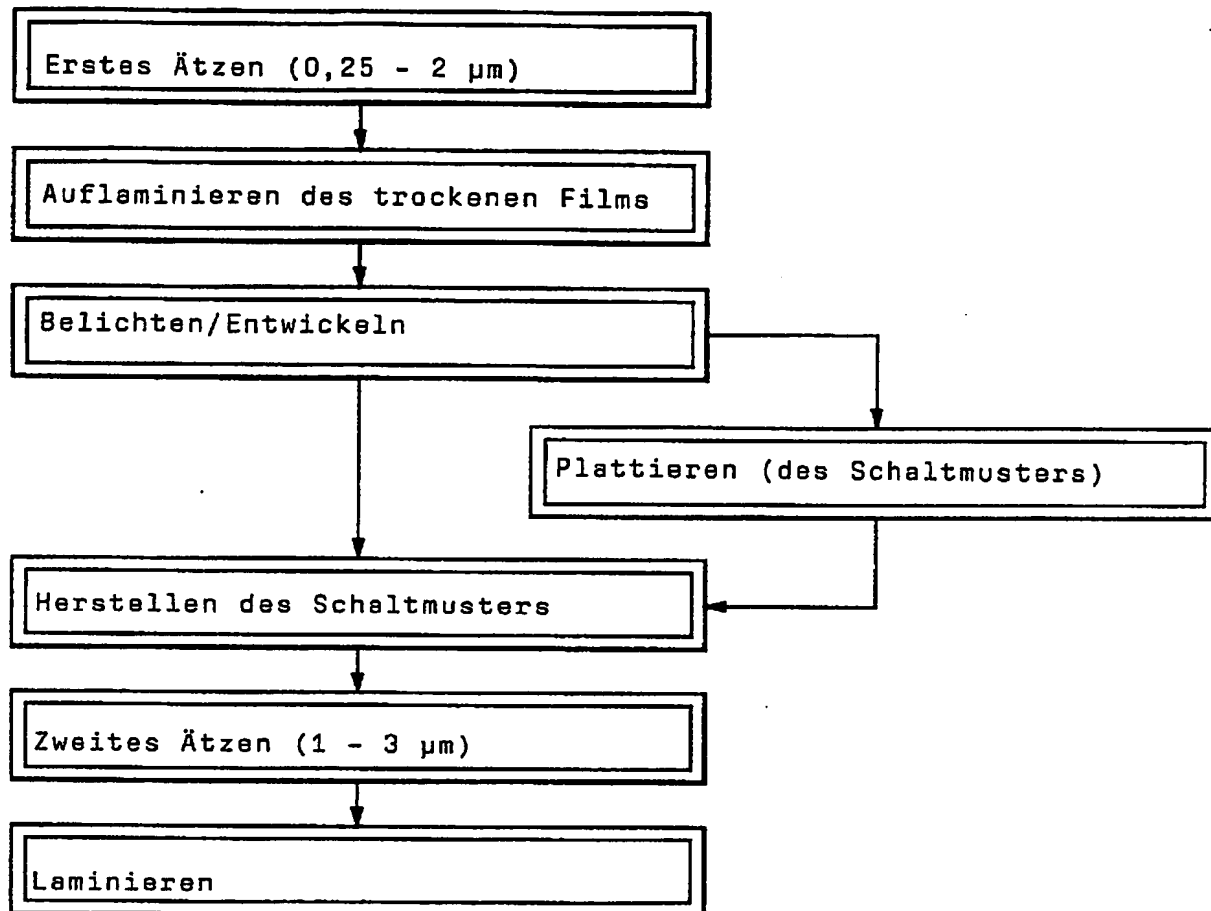


FIG. 4

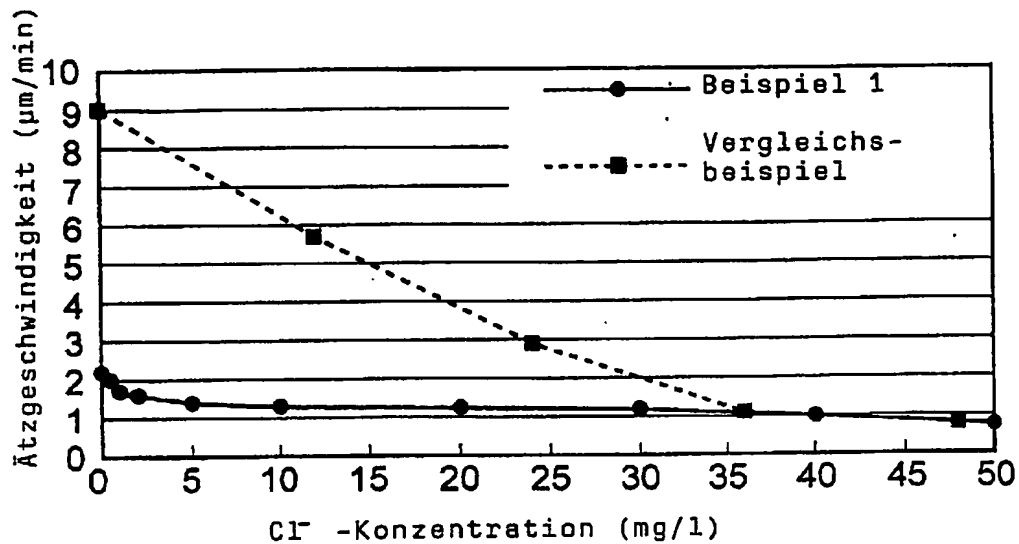


FIG. 5

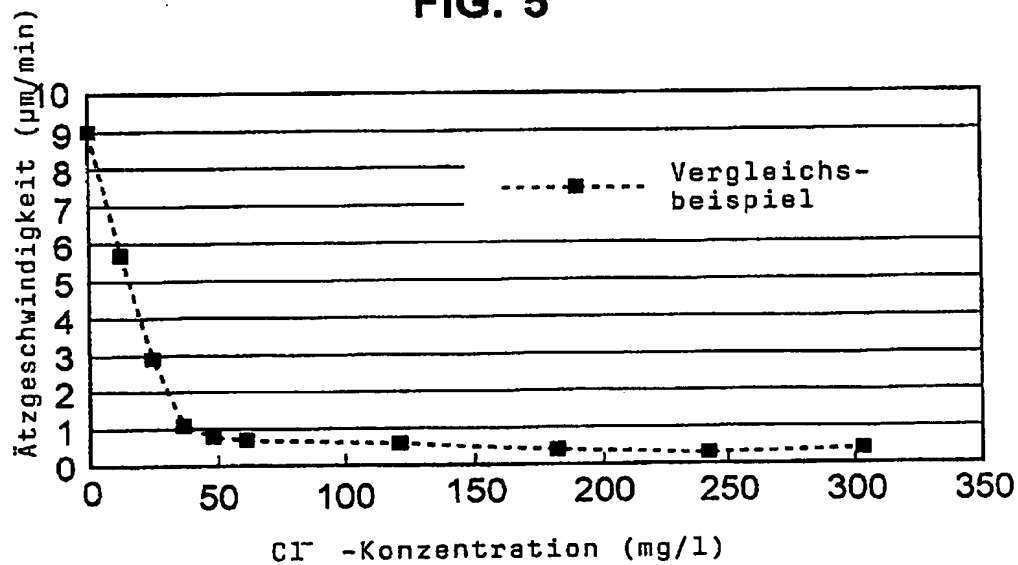


FIG. 6

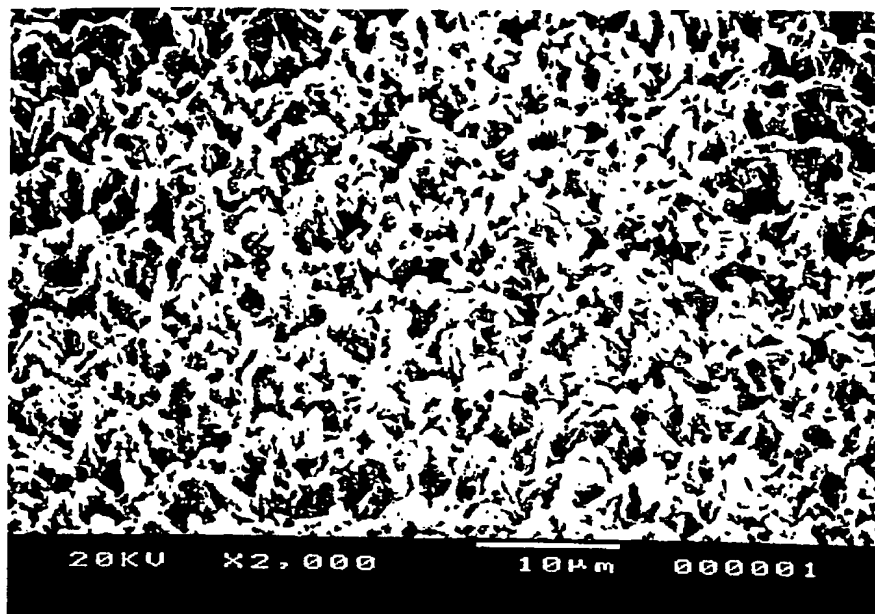


FIG. 7

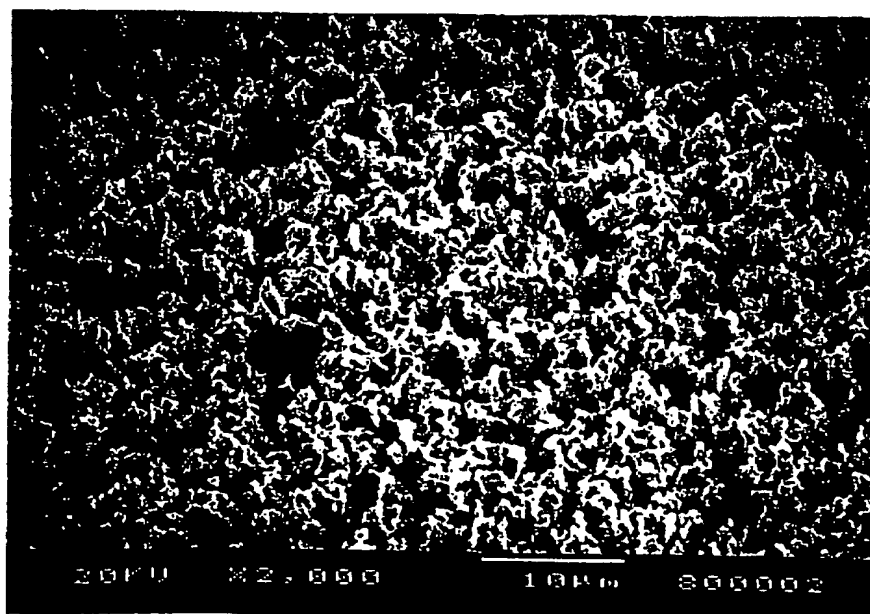


FIG. 8

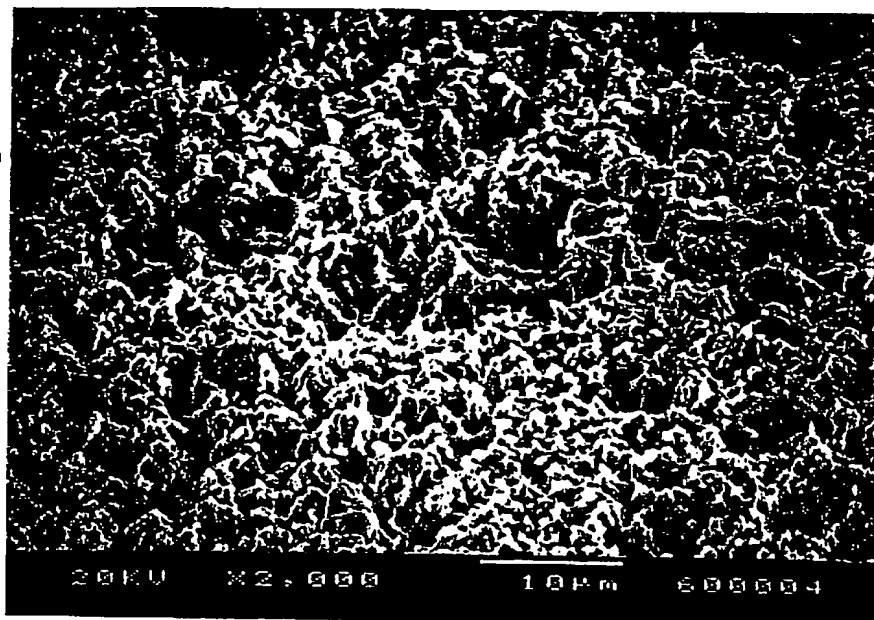


FIG. 9

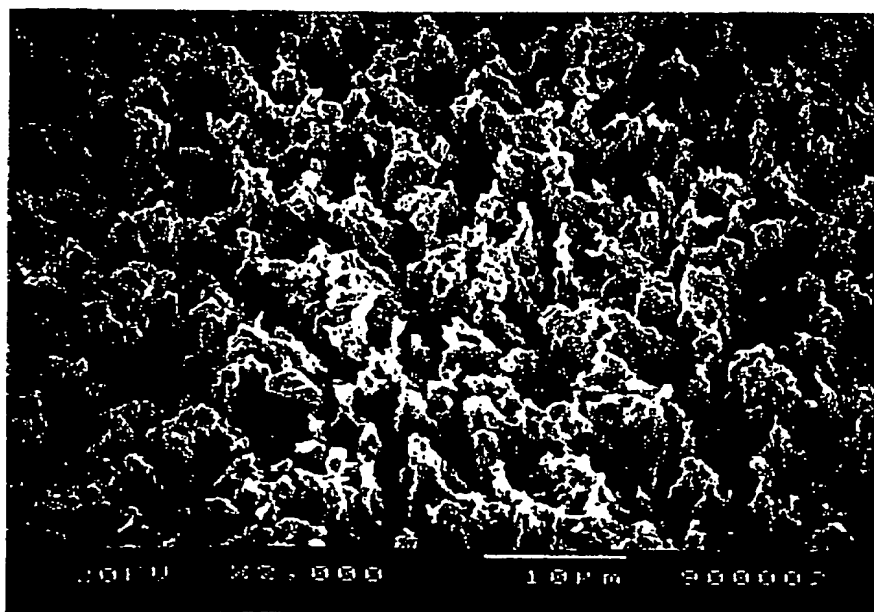


FIG. 10

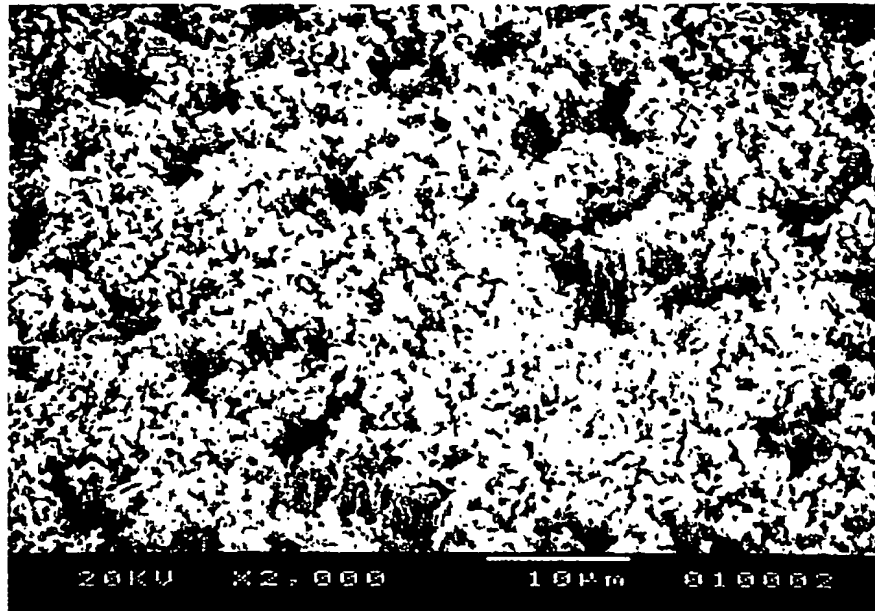


FIG. 11

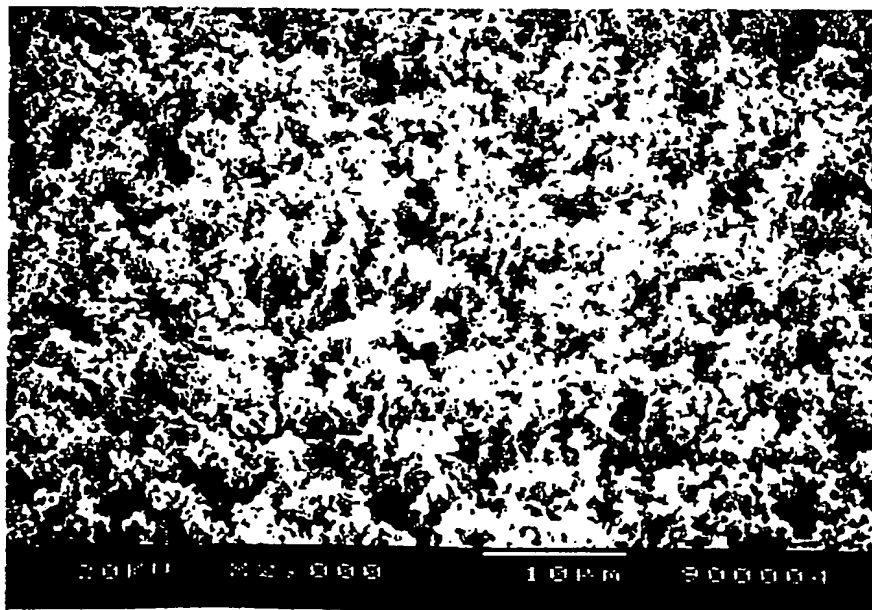


FIG. 12

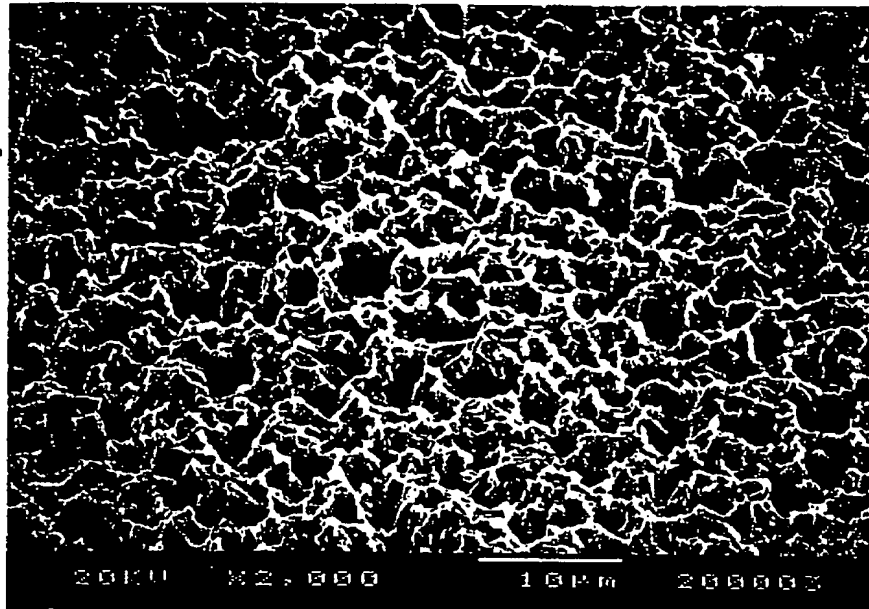


FIG. 13

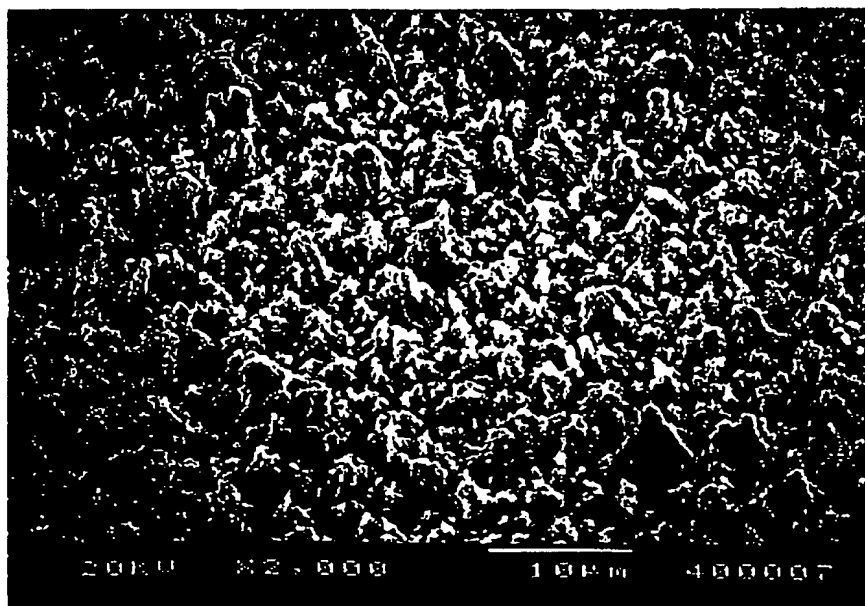


FIG. 14

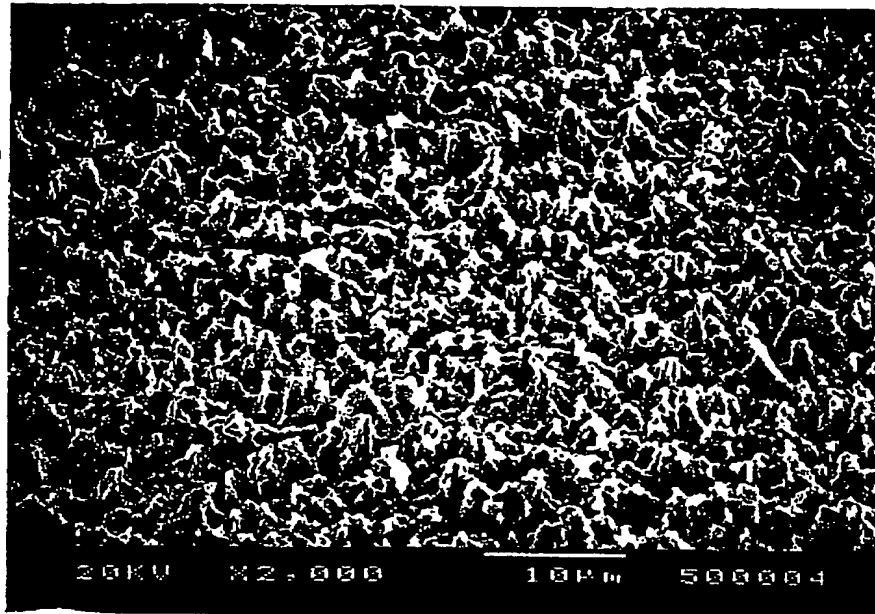


FIG. 15

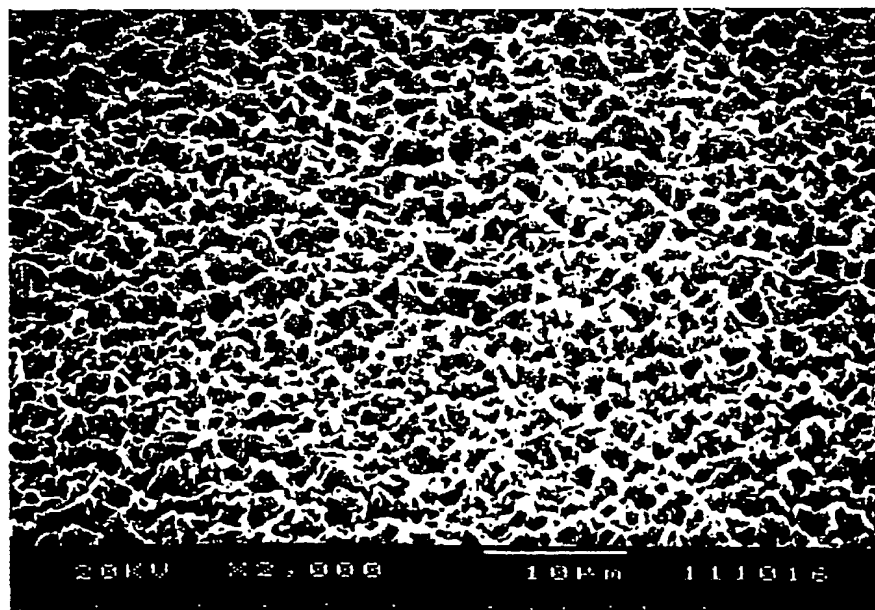


FIG. 16

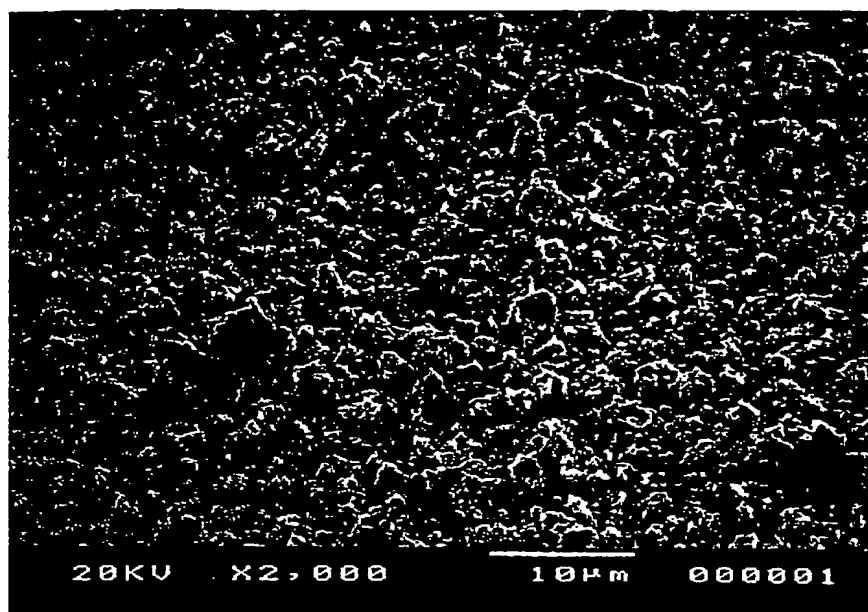


FIG. 17

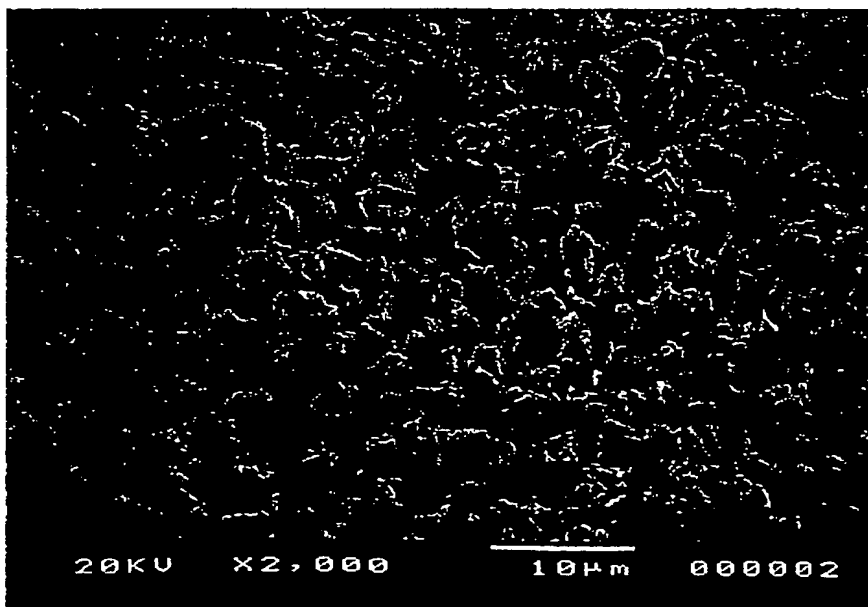


FIG. 18

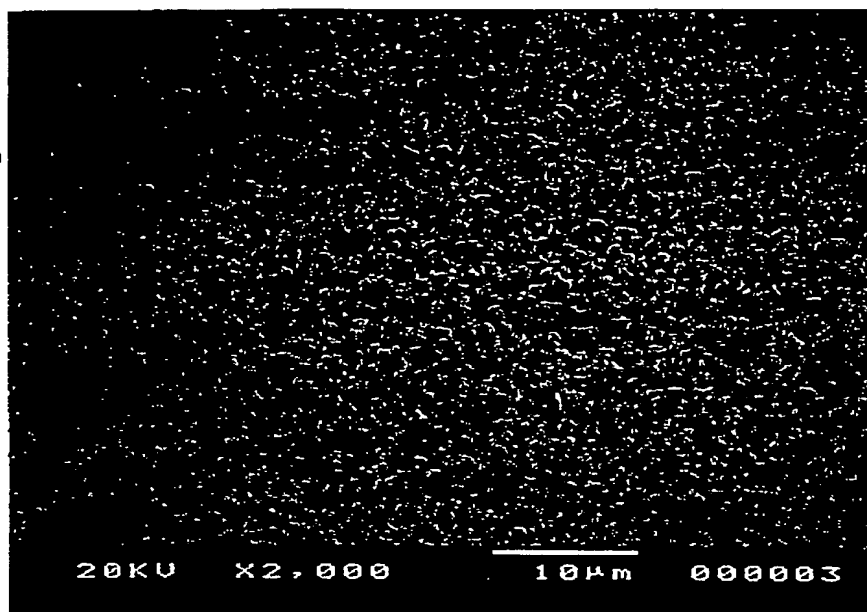


FIG. 19

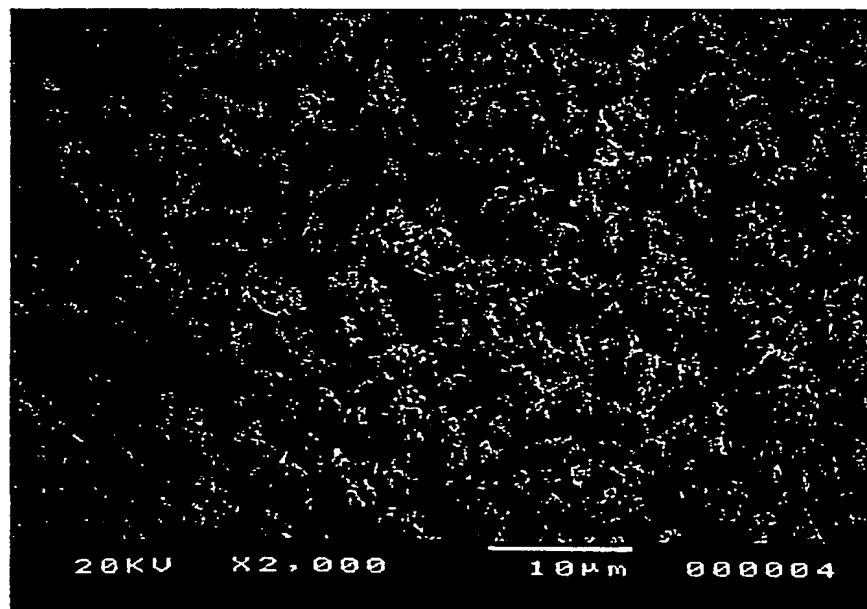


FIG. 20

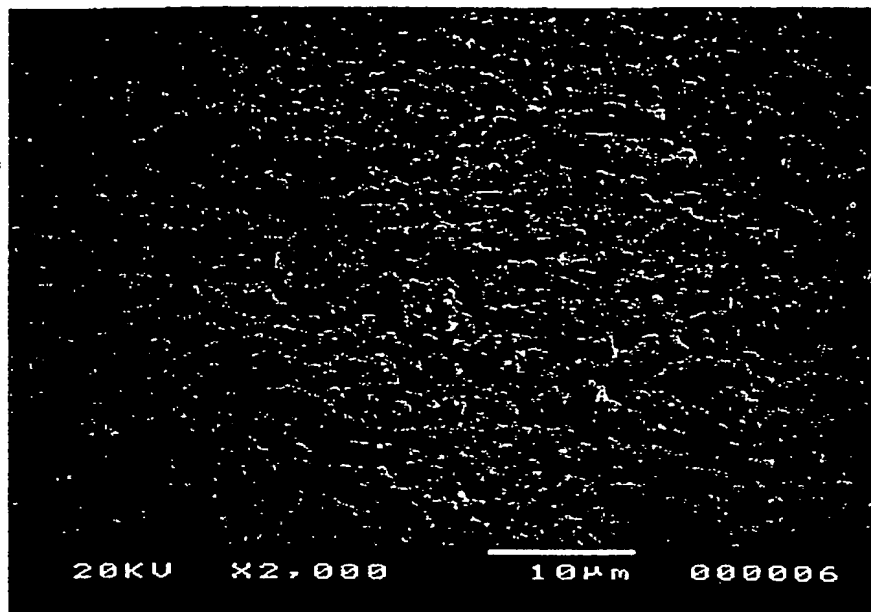


FIG. 21

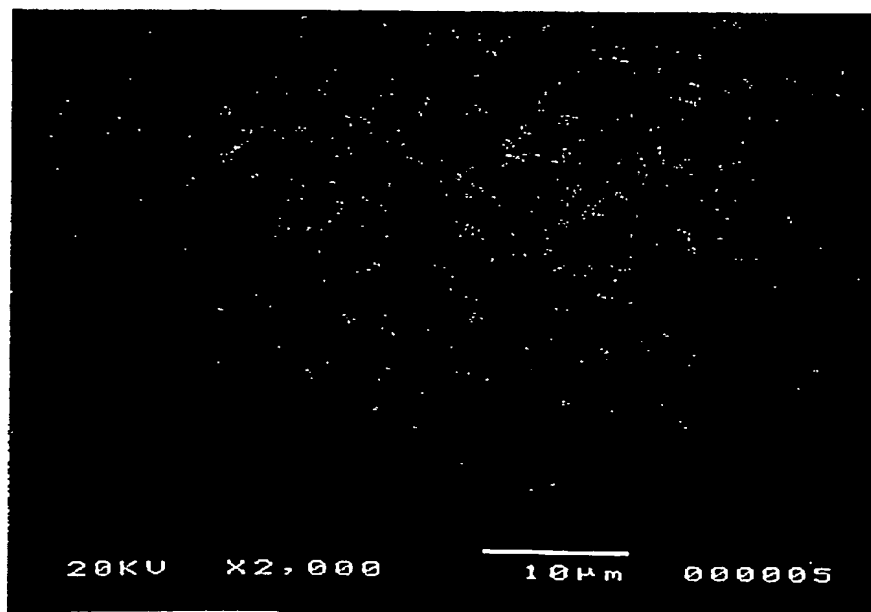


FIG. 22

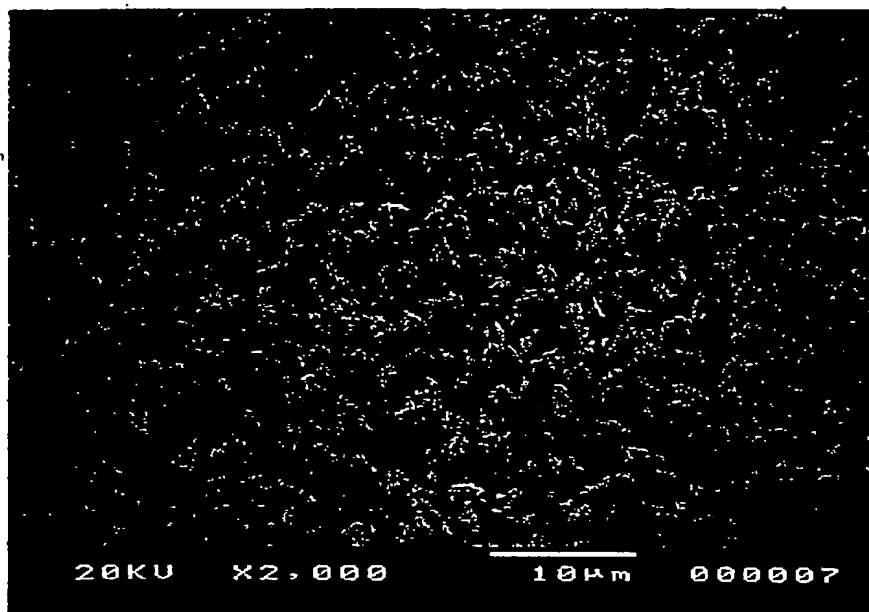


FIG. 23

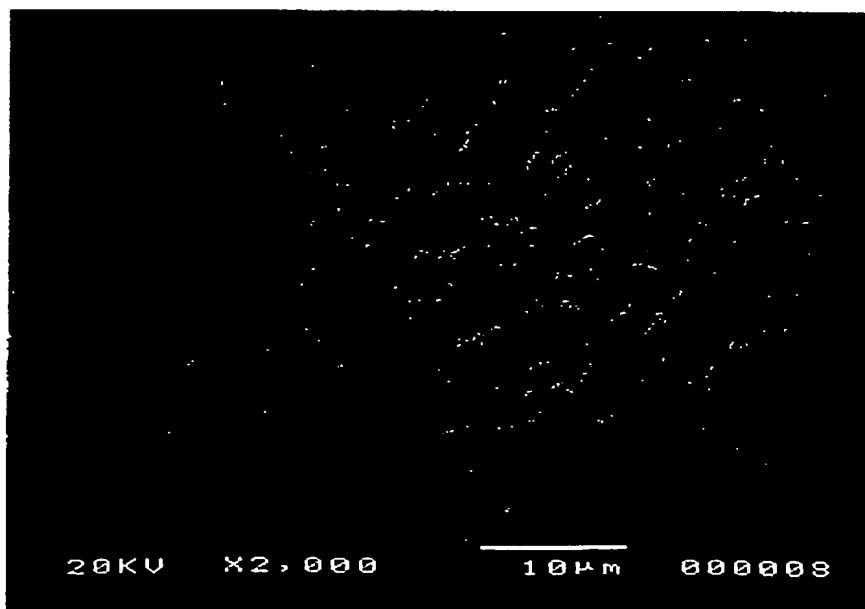


FIG. 24

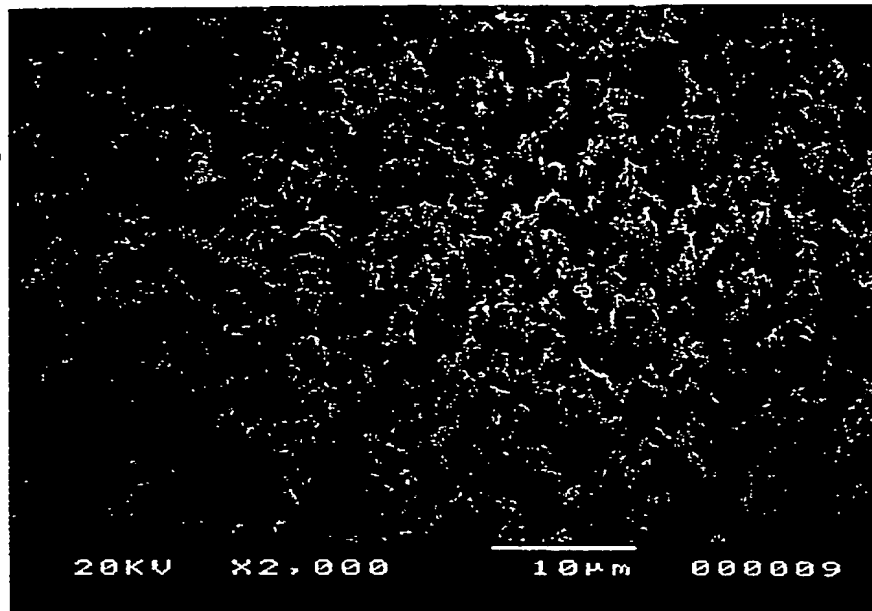


FIG. 25

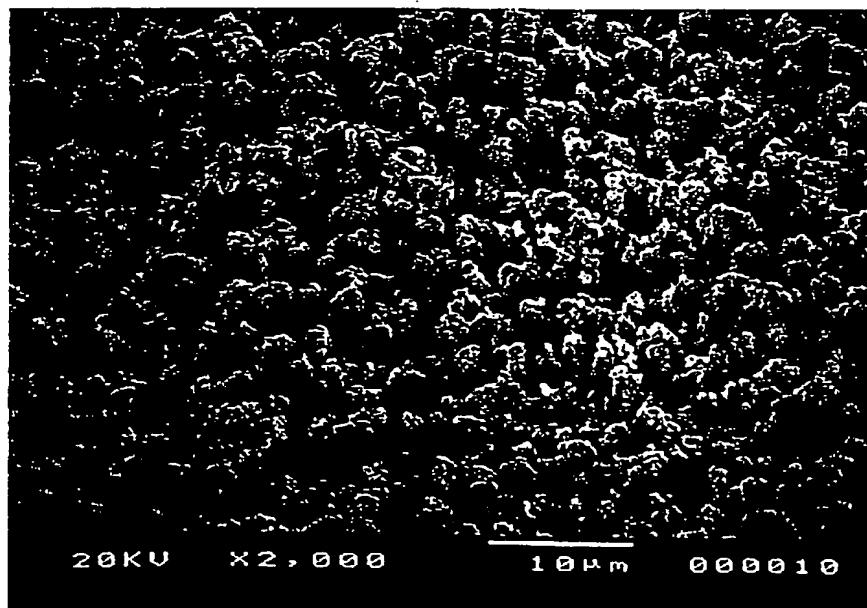


FIG. 26

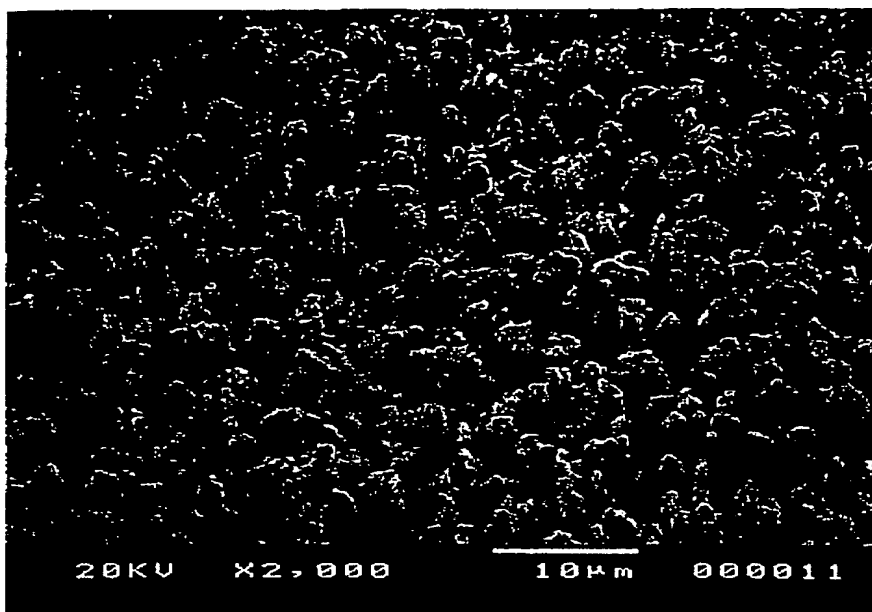


FIG. 27

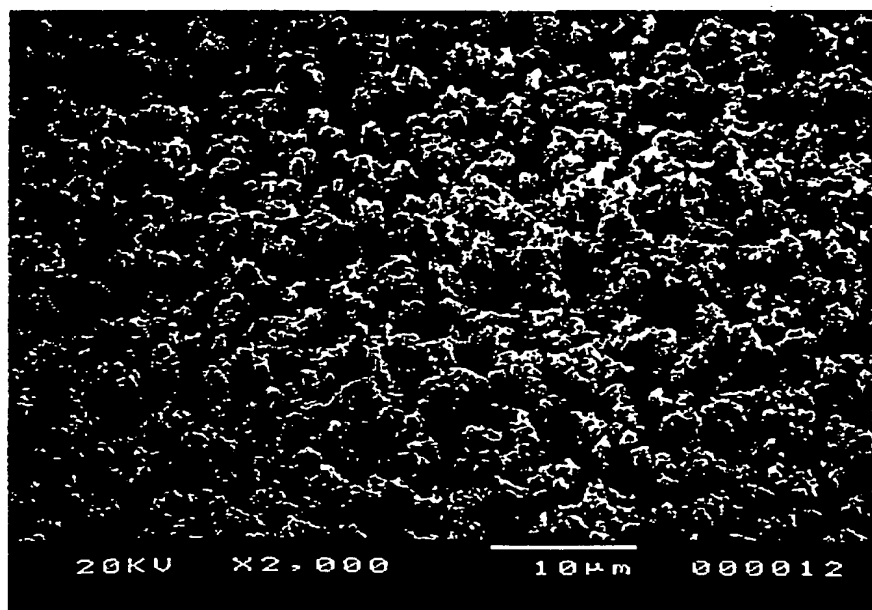
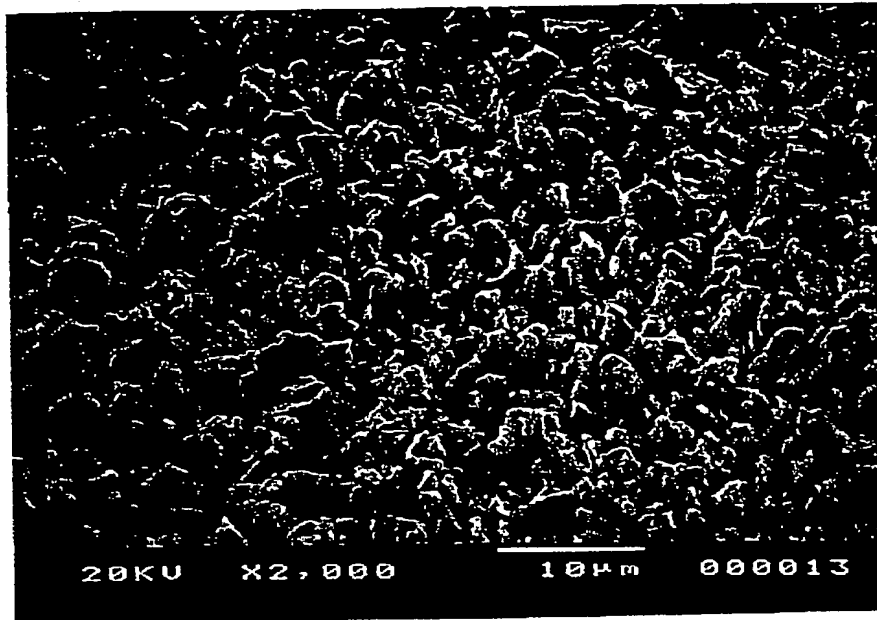


FIG. 28



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.